

N° d'ordre : I. D. 14

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Jean-Louis DELOMIER

Ingénieur-Chimiste F. C. S. L.

Licencié ès Sciences-Physiques

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA FRACTION INSOLUBLE
DES BRAIS DE HOUILLE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 mars 1960, devant la Commission d'examen :

Président : M. TRUFFAULT

Membres du Jury :

M. PARIAUD	}	<i>examineurs</i>
M ^{me} AVAN		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548606_0010

FACULTE DES SCIENCES
UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

Doyen M. REMY Paul
Assesseur M. DUBOIS Emmanuel

PROFESSEURS

M.	DUBOIS Emmanuel	Physique	T	
M.	HOVASSE Raymond	Zoologie générale et appliquée	T	
M.	CHAZE Jean	Botanique pure et appliquée	T	
M.	RAMBAUD René	Chimie	T	
M.	REMY Paul	Chimie Industrielle	T	
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T	
M.	ROQUES Maurice	Géologie Minéralogie	T	
M.	LAPADU HARGUES Pierre	Minéralogie	T	TP
M.	TRUFFAULT Robert	Chimie	T	TP
M.	LUTZ Hubert	Zoologie	T	TP
M.	RAOULT Gaston	Physique	T	
M.	SAMUEL Pierre	Calcul différentiel et intégral	T	
M.	CHAMPAGNAT Paul	Botanique	T	TP
M.	DUPLESSIS KERGOMARD Alain	Chimie P.C.B.	T	TP
M.	KRASNER Marc	Algèbre supérieure	T	
M.	N	Physique expérimentale	T	

MAITRES DE CONFERENCES

M.	PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique	(Pr. s. Chaire)
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	
M.	AVAN Louis	Physique S.P.C.N.	
M.	DE PUYTORAC Pierre	Biologie 3e cycle	
Mlle	BERTHET Ginette	Physique	
Mme	AVAN Madeleine	Physique	
Mme	LAFON Monique	Mathématiques	
M.	COMBE René	Physique	
M.	LOISEAU Jean	Botanique	
M.	DELOST Paul	Physiologie animale	
M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie	

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FRACTION INSOLUBLE
DES
BRAIS DE HOUILLE



Jean-Louis DELOMIER
Laboratoire de Chimie-Physique
Faculté des Sciences
CLERMONT-FERRAND

A mon Maître

Monsieur le Professeur Jean-Charles PARIAUD

en respectueux hommage

Je tiens à remercier tout d'abord mes
parents pour leur confiance et leur soutien
tout au long de mon parcours.

Je tiens également à remercier mes
amis pour leur présence et leur aide
tout au long de mon parcours. Je tiens
également à remercier mes professeurs
pour leur confiance et leur soutien.

Je tiens à remercier mes professeurs
pour leur confiance et leur soutien
tout au long de mon parcours. Je tiens
également à remercier mes amis pour
leur présence et leur aide.

Je tiens à remercier mes professeurs
pour leur confiance et leur soutien
tout au long de mon parcours. Je tiens
également à remercier mes amis pour
leur présence et leur aide.

A mes Parents

en témoignage de profonde affection

Je tiens à remercier mes professeurs
pour leur confiance et leur soutien
tout au long de mon parcours. Je tiens
également à remercier mes amis pour
leur présence et leur aide.

Je tiens à remercier mes professeurs
pour leur confiance et leur soutien
tout au long de mon parcours. Je tiens
également à remercier mes amis pour
leur présence et leur aide.

Le présent travail a été effectué durant trois années au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

Avant toute chose, je tiens à exprimer à mon Maître, Monsieur le Professeur J.C. PARIAUD, ma respectueuse reconnaissance pour l'aide constante qu'il a bien voulu m'apporter dans mes recherches et pour les encouragements enthousiastes qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur REMY, Doyen de la Faculté des Sciences, pour l'empressement avec lequel il accepte toujours de mettre à notre disposition l'appareillage de son laboratoire.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Directeur des Laboratoires du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France de Verneuil qui accepta de faire confirmer par ses collaborateurs les analyses de nos produits, ainsi qu'à Monsieur MARTY, Directeur Technique du Centre Technique Français du Goudron pour Routes qui nous a conseillé avec tant d'amabilité.

Ce travail a pu être effectué grâce à l'appui matériel de la Société d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine. Je prie Monsieur LAMBERTON, Directeur des Services Centraux de Recherche, ainsi que Monsieur LONG, Directeur de ce Service à Lyon, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma gratitude.

Monsieur TRUFFAULT, Madame AVAN, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Clermont-Fd ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail. Qu'ils en soient remerciés.

Lors de la carbonisation de la houille, le goudron obtenu qui représente environ 4 à 5 % du poids de charbon cokéfié, et dont la composition est complexe, est à son tour fractionné par distillation. En plus des huiles distillables qui vont des huiles légères aux huiles anthracéniques (280-360°), on récupère un résidu de brai représentant environ 50 % en poids du goudron distillé. Parmi les nombreux procédés industriels utilisés pour réaliser cette distillation, citons les procédés RASCHIG, LEHNARDT, GUIGNARD, et tout spécialement le procédé AB-DER-HALDEN dans lequel le goudron brut est entraîné à la vapeur d'eau surchauffé à 290° : la vapeur rencontre le goudron brut à contre-courant et on le refroidit ensuite graduellement. En se refroidissant dans les condenseurs, la vapeur laisse déposer successivement les huiles qu'elle transporte. Quant au brai, il reste dans la cornue.

Industriellement, ces brais sont généralement caractérisés par un certain nombre d'essais empiriques dont on donnera, à titre d'exemples, les résultats pour un brai de qualité moyenne déjà étudié. Ce brai, fourni par le GAZ DE FRANCE, a les caractéristiques de préparation suivantes :

- 1) - Distillation AB-DER-HALDEN
- 2) - Chargement : 5.000 kg/heure
- 3) - Température de la cornue : 305°
- 4) - Température de surchauffe de la vapeur : 290°
- 5) - Injection de vapeur 572 kg/heure
- 6) - Point KRAMER : 73°

Ce brai provient de la distillation d'un mélange de 80 % de goudron d'usine à gaz, et de 20 % de goudron de cokerie.

HISTORIQUE

Les brais, malgré la diversité de leur origine, intéressent un grand nombre d'industries et, par conséquent, suscitent de nombreuses recherches. La complexité de leur structure oriente ces recherches vers un fractionnement préalable, qui devrait en rendre l'étude plus aisée. Les deux modes de fractionnement le plus souvent proposés sont :

- 1) - la distillation
- 2) - l'extraction par solvants sélectifs.

KRUBER^(1, 2) entreprit une analyse systématique du brai de houille grâce à des colonnes à distiller comportant jusqu'à trente plateaux théoriques sous un vide de l'ordre de 2 à 6 mm de mercure. Des fractions de tête du brai, KRUBER isole de nombreux hydrocarbures cristallisés de l'anthracène et du phénanthrène jusqu'aux benzopyrène et picène.

Cette méthode permit plus tard à FRANCK^(3, 4) d'isoler un grand nombre de constituants parmi les plus simples.

Le fractionnement par solvants sélectifs fut essentiellement l'oeuvre de MALLISON^(5, 6, 7) : sa méthode fut adoptée par la "Conférence Internationale du Goudron pour Routes".

Le brai est ensuite fractionné en quatre parties :

- Résines C_1 à grandes molécules, insolubles dans la pyridine
- Résines C_2 à molécules moyennes, solubles dans la pyridine, insolubles dans le toluène
- Résines C_3 à petites molécules, solubles dans le toluène, insolubles dans le méthanol
- Huiles de brai O solubles dans le méthanol.

La méthode HUGHES⁽⁸⁾ utilise également deux solvants : toluol et pyridine. L'extrait toluol donne une émulsion jaune ; quant à l'extrait pyridique, il donne lieu à une floculation immédiate de corps qu'il estime être macromoléculaires. Cette méthode permet à l'auteur la distinction entre le "brai actuel" colloïdal et les produits huileux. Les méthodes mises au point dans les laboratoires de Messieurs les Professeurs PARIAUD et PARIS⁽⁹⁾ reposent sur l'extraction totale à l'éther saturé d'eau, suivie d'une précipitation par l'alcool ; elle a permis de séparer quatre fractions. La chromatographie pratiquée ensuite sur ces solutions donne à BONNY⁽⁹⁾ la possibilité d'identifier un grand nombre de corps purs, constituants du brai ; parmi les 59 corps isolés, 17 n'avaient pas encore été isolés du brai de houille.

La méthode PARIAUD⁽¹⁰⁾ est basée sur l'extraction totale à l'aide d'un très bon solvant. Le choix entre la quinoléine et la pyridine a donné la faveur à cette dernière, pour des raisons de facilité d'approvisionnement ; de plus, la quinoléine ne fut pas retenue à cause de sa très grande viscosité. La séparation de la fraction soluble par les procédés classiques était alors pratiquement irréalisable.

La méthode PARIAUD-DUFOUR, utilisée d'abord par son élève utilise la précipitation fractionnée par l'eau. L'originalité de cette méthode réside dans l'obtention de trois fractions nettement différenciées : une fraction I insoluble dans la pyridine, et deux fractions nettement séparées au cours de la précipitation A et B.

DELESSARD⁽¹¹⁾ a vérifié la reproductibilité de la méthode sur différents brais. De plus, il a pu établir une relation entre le pouvoir solvant et la tension interfaciale.

INTRODUCTION

Le but de l'étude que nous avons entreprise est une caractérisation des brais par la connaissance qualitative, quantitative et, si possible, structurale de leur fraction insoluble.

MALLISON⁽⁵⁾ lui-même avait tenté une semblable caractérisation au cours d'extractions par solvants. La fraction obtenue par cette méthode était malheureusement difficilement définissable, les extractions n'étant que partielles.

L'insoluble que nous étudierons sera obtenu par la méthode d'extraction totale à la pyridine. C'est le résidu de cette extraction qui sera intitulé "Insoluble permanent I".

L'étude de SACK⁽¹²⁾ sur une fraction "Insoluble" du brai tend à montrer que la phase dispersée aurait une structure "organographitique". L'aspect du résidu obtenu par décomposition de ces composés organiques est celui du graphite ; il en possède quelques caractéristiques essentielles : insolubilité moléculaire et pression de vapeur nulle.

Si donc, nous devons émettre une hypothèse sur la constitution de la fraction insoluble du brai définie par notre méthode, nous dirions qu'elle se rapproche du type "carbone libre".

L'un des buts de cette étude sera donc de vérifier la permanence de l'insoluble obtenu.

On pourra distinguer dans le travail que nous allons exposer cinq parties essentielles :

- 1) - Détermination quantitative et mode d'obtention de l'insoluble de plusieurs brais.
- 2) - Pyrolyse de cet insoluble à l'abri de l'air destinée à renseigner sur la quantité de corps décomposables ou distillables, à différentes températures. Des essais thermopondéraux ont été faits sous un vide poussé : 10^{-4} mm de mercure. La thermobalance EYRAUD utilisée à cet effet, nous a permis de suivre la perte de poids subie par l'insoluble, à plusieurs températures, et de tirer quelques conclusions sur les proportions relatives de produits définitivement évolués, du type carbone, et de corps organiques de structure complexe mais décomposables ou sublimables.

Cette étude sera complétée par des essais thermogravimétriques sous atmosphère inerte.

- 3) - Analyse élémentaire, destinée à confirmer la méthode précédente, en permettant de suivre l'évolution du résidu vers le carbone en cours de chauffage.
- 4) - Spectres de Rayons X effectués sur des échantillons chauffés à haute température. Ces essais nous permettront de juger de la structure de l'insoluble et de sa transformation au cours de la pyrolyse, c'est-à-dire le degré de sa graphitisation.

- 5) - Enfin, des essais de chauffe des brais seront conduits à l'abri de l'air. On pourra ainsi vérifier si certains constituants du brai peuvent évoluer au moins partiellement vers les fractions insolubles.

CHAPITRE I

OBTENTION ET DETERMINATION DE L'INSOLUBLE

I - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

1) - Pyridine

Le solvant dont nous disposions contenait d'autres bases que la pyridine et de l'eau. Le solvant brut devait être séché sur soude durant plusieurs jours, agité et enfin rectifié : on sépare ainsi une fraction distillant entre 113 et 117° C.

2) - Brai

Le brai qui sera ultérieurement soumis à l'extraction, est d'abord broyé au mortier, sous atmosphère d'azote, dans une enceinte étanche. La poudre obtenue est ensuite tamisée au tamis 200, puis stockée dans un récipient bouché, à l'abri de la lumière : ces précautions sont indispensables, car le brai en poudre évolue à l'air.

II - OBTENTION DE L'INSOLUBLE TOTAL

- Quantité de solvant

Des extractions ont été réalisées successivement avec des quantités de solvant variant de 5 à 30 fois le poids de brai soumis à la dissolution. Les quantités de résidu obtenues à l'issue de chaque opération étaient identiques. Aussi l'extraction totale est-elle effective dès 5 parties.

Par mesure de sécurité, et aussi pour réduire la viscosité des solutions, on a décidé d'employer toujours 1 g de brai pour 20 cm³ de pyridine 113-117° C. (la méthode employée pour déterminer la limite d'extraction sera décrite ultérieurement).

- Dissolution

La fine poudre de brai obtenue par tamisage est passée dans un flacon bouché émeri, avec 20 fois son poids de solvant. Une agitation de 48 heures est nécessaire pour atteindre la dissolution totale. La solution obtenue est toujours noire et opaque.

- Séparation de la fraction insoluble

Plusieurs méthodes furent utilisées. La filtration sur creuset de GOOCH est très lente et l'agglomération du précipité sur le filtre ne tarde pas à s'opposer au passage du liquide. La centrifugation, par contre, est aisée à réaliser. Grâce à elle, on arrive non sans mal, à séparer les deux phases, solide et liquide. Ce résidu est imbibé d'une assez grande quantité de solution. On peut s'en rendre compte en mesurant le poids de solvant capable de s'en évaporer par séchage : le précipité peut retenir jusqu'à son poids de solvant volatil, et, par contre-coup, une proportion non négligeable de fractions solubles. La nécessité d'un lavage s'impose donc.

- Lavage

Puisque notre but est d'obtenir un insoluble définitif, nous devons chercher à éliminer la totalité des fractions solubles qui restent absorbées sur le précipité. Le lavage que nous lui imposerons devra aller jusqu'à obtention d'un liquide solvant absolument incolore, en équilibre avec l'insoluble. Le résidu obtenu est donc remis à agiter en présence d'approximativement cinq fois son poids de pyridine fraîche. La solution obtenue, tout en restant opaque, apparaît malgré tout comme beaucoup plus fluide. On répète donc l'opération de centrifugation sur cette nouvelle solution pyridinique. La disparition de la plupart des éléments agglomérants du brai, au cours de la première dissolution, rend la centrifugation à 4.000 tours/minute impuissante à séparer les deux phases en présence : il est devenu impossible de réaliser une sédimentation totale du précipité. De fines particules ne peuvent s'agglomérer au reste de la phase solide et restent en suspension dans la solution. Celle-ci, soumise à une nouvelle opération de centrifugation, redonne une faible quantité de précipité. En outre, un nouveau lavage de ce dernier ne parvient qu'à le diviser de plus en plus, sans que le liquide surnageant voie sa teinte s'éclaircir.

Nous avons essayé des centrifugations à plus grandes vitesses (10.000 et 50.000 tours/minute) sans plus de succès. Il a donc fallu renoncer à obtenir quantitativement l'insoluble. A défaut de pouvoir recueillir dans son intégralité, nous avons cherché à calculer en quelle proportion il était présent dans le brai étudié.

- Calculs

Supposons que x g de brai soient agités avec $20 x$ g de pyridine fraîchement distillée. A la fin du temps prescrit pour l'agitation, la centrifugation est réalisée dans un tube spécial, à 10.000 tours/minute. Le tube contenant le précipité et la pyridine dont il est imbibé, est immédiatement pesé : soit P le poids lu. Le contenu du tube est passé en capsule, lavé à l'acide chlorhydrique pour éliminer le solvant en excès, et filtré sur verre fritté, puis lavé à l'eau distillée. Cette méthode, qui consiste à laver le précipité, souillé de corps solubles, avec de l'acide chlorhydrique, est à priori discutable ; cependant, des pesées effectuées sur deux insolubles du même brai, obtenus de la même façon, mais dont l'un a subi le traitement à ClH , l'autre non, ne donnent pas de résultats différents. Par conséquent, la proportion de fraction insoluble attaquée ou détruite par l'acide ne peut être importante. Le séchage du résidu à l'étuve est suivi d'une dessiccation sous le vide de la trompe à eau. Une nouvelle pesée donne p grammes.

La quantité s soluble, contenue dans le résidu peut être exprimée par :

$$s = \frac{[x - (p - s)]}{20 x} (P - p) = \frac{(P - p) (x - p)}{20 x - (P - p)}$$

Cette quantité s est environ égale à 1 % du poids total de précipité recueilli. Elle est encore contenue dans le résidu, mais - connaissant exactement sa valeur - nous sommes en mesure de connaître le pourcentage exact d'insoluble véritable :

$$I_{\text{vrai}} = p - s$$

$$1 \% = \frac{(p - s) \cdot 100}{x}$$

Plusieurs brais ont été soumis à une telle détermination de leur fraction insoluble, dont on trouvera, ci-dessous, quelques caractéristiques (tableau I).

TABLEAU I

	: 227 AG	: 202 AG	: Badenia	: GF ₁	: 238 AG	: Barett	: Gerland
Origine du brai	: Anglais	: H.G.D.	:	:	: Anglais	:	:
Origine du goudron	: Dist. vert.	: cokerie	: diverses	: usine à gaz cokerie	: Dist. horiz.	:	: cokerie usines à gaz
Qualité d'agglomération	: moyenne	: Excel.	: Excel.	:	: moyenne	: Excel.	:
Point de ramollissement KRAMER	: 75,5	: 69,5	: 78	: 73,5	: 69,4	: 78	: 75

Les résultats obtenus avec ces différents brais
sont les suivants (tableau II) :

TABLEAU II

	: 227 AG	: 202 AG	: Badenia:	: GF ₁	: 238 AG	: Barett	: Gerland
Fraction	:	:	:	:	:	:	:
I	:	:	:	:	:	:	:
(exprimée	: 8,0	: 9,0	: 11,5	: 16,5	: 20,5	: 27,5	: 30,5
(en % de	:	:	:	:	:	:	:
(brai	:	:	:	:	:	:	:
(	:	:	:	:	:	:	:

III - PREPARATION RAPIDE DE L'INSOLUBLE

Une deuxième méthode, plus rapide que la précédente, mais beaucoup moins précise, consiste à pratiquer l'extraction au Soxhlet. Cette technique exige que l'on travaille avec le solvant porté à une température voisine de 80 °. Le contact prolongé entre le brai et la pyridine portée à cette température risque d'altérer le brai et la quantité d'insoluble peut varier. Nous pouvons affirmer, pour avoir comparé les deux méthodes d'extraction que les quantités d'insoluble sont très voisines.

D'autre part, nous avons vu que l'insoluble obtenu par la première méthode pouvait contenir jusqu'à 1 % du poids total de fractions solubles. Ces dernières seront très gênantes pour l'étude thermogravimétrique : leur décomposition ou leur distillation se traduiront par des variations de poids qui seraient très difficilement mesurables, puisqu'elles auraient lieu conjointement avec les variations propres à la fraction insoluble.

La méthode d'extraction au Soxhlet ne permet pas de récupérer quantitativement l'insoluble. Cependant, c'est à elle seule que l'on peut s'adresser si l'on veut en obtenir, en un temps raisonnable, une assez grande quantité. Elle sera utilisée pour la plupart des échantillons qui seront soumis à des traitements ultérieurs, particulièrement aux essais thermogravimétriques.

La cartouche de l'extracteur Soxhlet (100 mm de hauteur et 40 mm de diamètre) est remplie aux trois-quarts de brai. La pyridine, chauffée dans le ballon, arrive tiède à la cartouche et dissout une fraction du brai.

Malheureusement, au début de l'extraction, le soxhlet entraîne des quantités non négligeables de particules de dimensions suffisamment faibles pour traverser les pores de la cartouche filtrante : il s'agit là de "fines" de carbone, identiques à celles qui ont déjà troublé la centrifugation des solutions de brai.

On pourrait croire que ces constituants de l'insoluble puissent être récupérés par filtration de la solution pyridinique prélevée dans le ballon. Il n'en est rien, car les fractions solubles qui ont été extraites par le solvant se sont partiellement transformées, sous l'influence du chauffage prolongé, en donnant naissance à un nouvel insoluble, que la filtration retiendrait également.

De meilleurs résultats sont obtenus en effectuant une première extraction au benzène, jusqu'à obtention d'un filet peu coloré. La dissolution dans ce solvant étant beaucoup plus lente que dans la pyridine, les parois de la cartouche filtrante s'imprègnent lentement, et l'on arrive ainsi à réduire considérablement les pertes.

On change alors de solvant, en remplaçant le benzène par la pyridine.

CHAPITRE II

THERMOGRAVIMETRIE

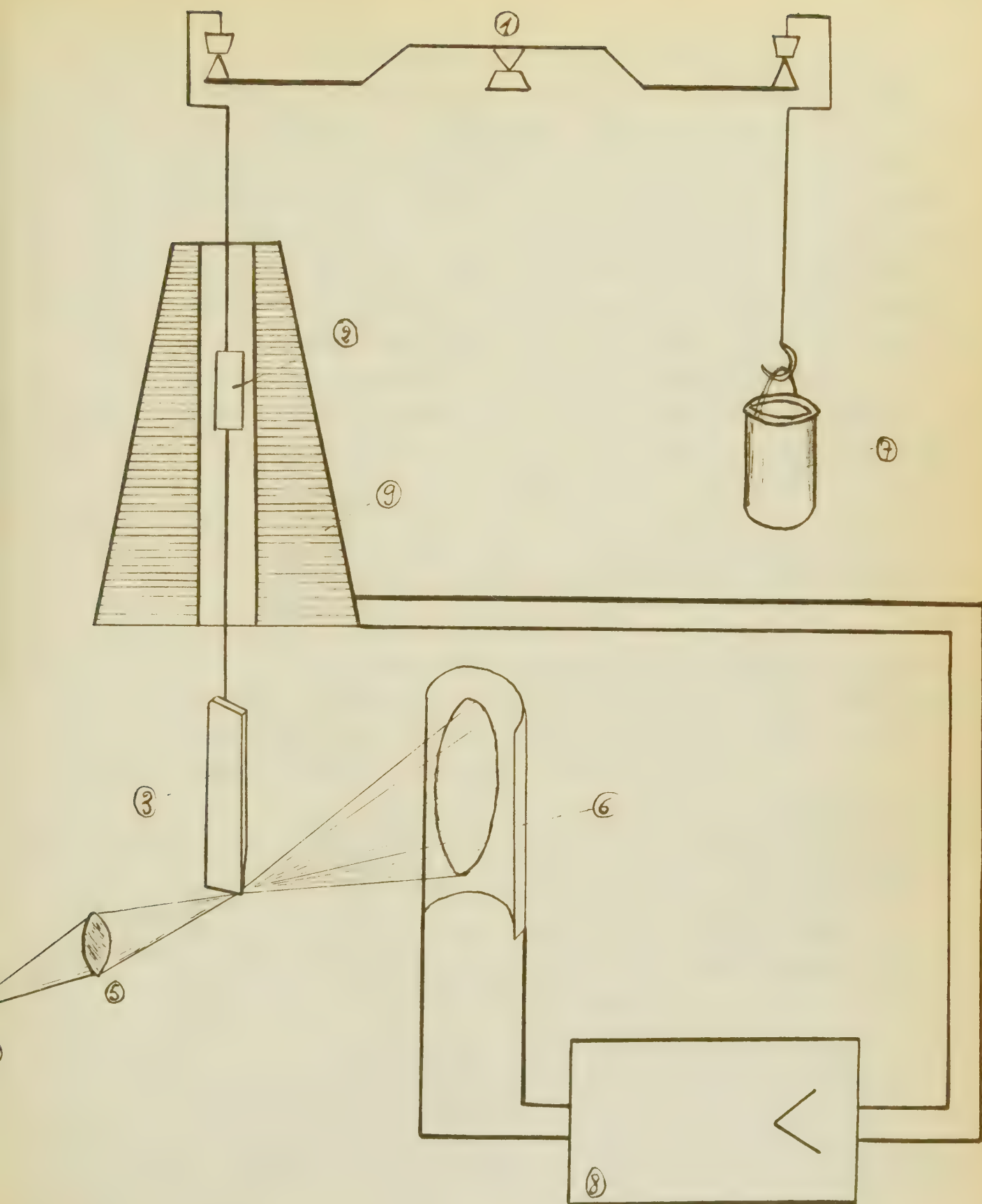
I - APPAREILLAGE

1) - La thermobalance utilisée est une balance à enregistrement continu système UGINE-EYRAUD (fig. I)

Elle se compose essentiellement de :

- 1 - un fléau à bras égaux portant, à gauche,
- 2 - une masse de fer doux et
- 3 - un volet qui intercepte partiellement la lumière issue de
- 4 - la source lumineuse
le faisceau lumineux est concentré par
- 5 - l'optique
le volet règle ainsi l'éclairement de
- 6 - cellule photoélectrique
- 7 - la nacelle est suspendue à l'extrémité droite du fléau
- 8 - amplifie le courant issu de la cellule photoélectrique qui traverse
- 9 - la bobine, dans l'axe de laquelle est placé le fer doux.

FIGURE I



La focalisation due à l'optique - 5 - donne l'image du filament de la lampe - 4 -, c'est-à-dire une raie lumineuse, verticale, de longueur environ (1 cm). La mesure d'un courant permet de connaître une variation de poids. A un accroissement de poids de - 7 - correspond une augmentation de l'éclairement de la cellule, consécutif au basculement du fléau, une augmentation du courant qui traverse la bobine et un accroissement de la force exercée par le champ magnétique sur le fer doux. Cette dernière compense l'accroissement de poids du produit étudié. Deux conditions permettent à la balance d'être fidèle :

- le fléau de la balance doit être au préalable réglé à l'équilibre indifférent ;
- la force magnétique ne doit pas dépendre de la position du fer doux dans la bobine, mais seulement du courant qui la parcourt.

Le fléau est enfermé dans le coffre de la balance. La masse de métal - 2 - ainsi que le volet - 3 - sont disposés dans l'axe d'un tube de pyrex raccordé au coffre par un rodage cône et un joint torique.

De la même façon, le tube de quartz à l'intérieur duquel est enfermée la nacelle, est muni à son extrémité supérieure d'un rodage sphérique femelle qui s'emmanche dans le raccord correspondant monté sur la balance. Ce tube-laboratoire passe dans l'axe longitudinal d'un four tubulaire chauffé électriquement.

L'ensemble des pièces mécaniques se trouve ainsi absolument isolé : grâce à un ajustage fiable à une installation de vide, il est possible d'obtenir, à l'intérieur de la balance un vide de 10^{-4} mm de mercure.

Si l'on désire travailler, non plus sous vide, mais sous courant gazeux, il est possible de remplacer l'ajutage du tube-laboratoire utilisé précédemment par un ajutage spécial muni d'une tubulure prévue pour l'arrivée du gaz. Quant à l'ajutage reliant la balance à la source du vide, on lui substitue une fuite réglable.

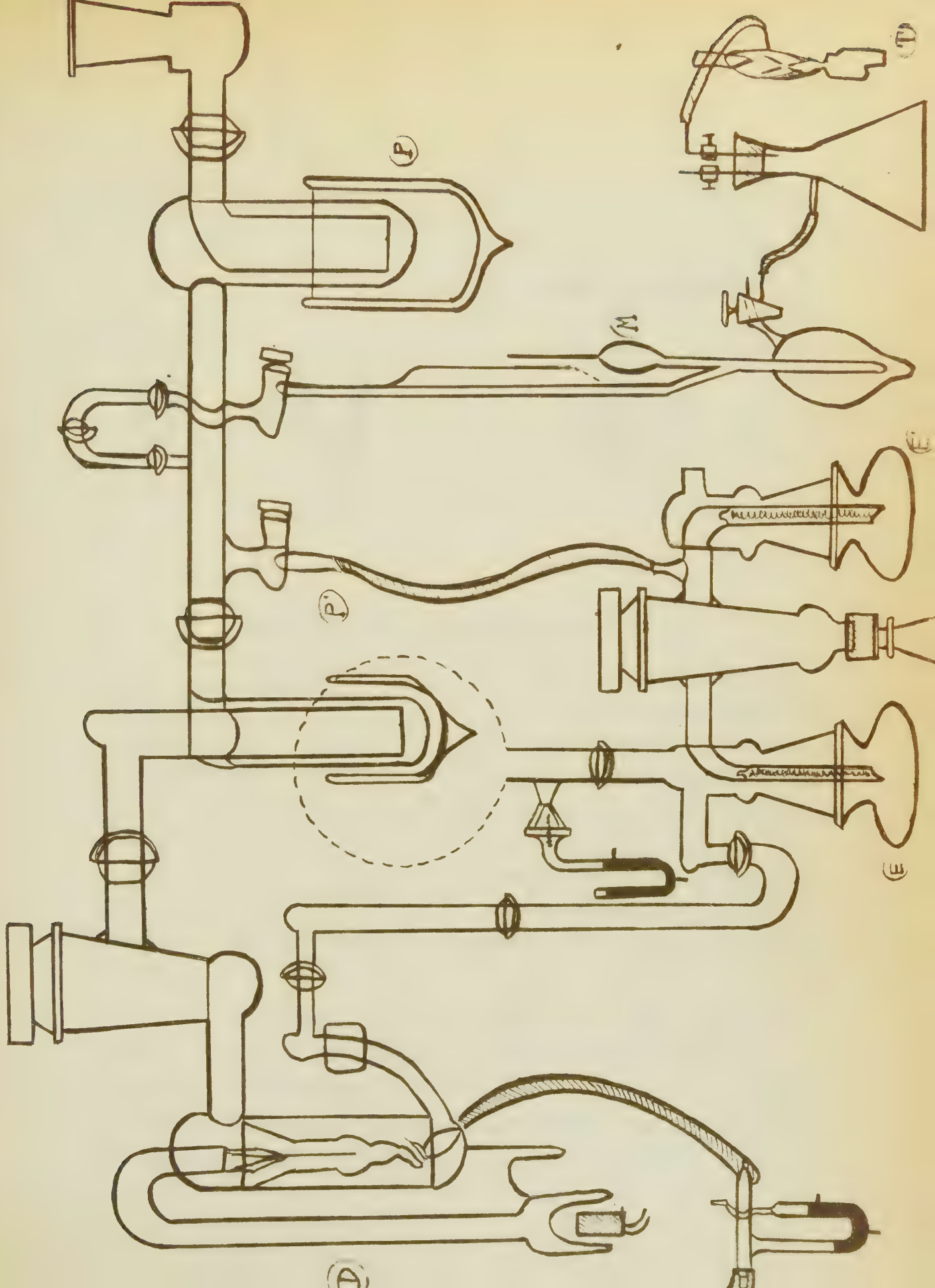
2) - Installation de vide

La figure 2 la représente schématiquement

Les deux pièges à carboglace P et P' sont destinés à retenir, d'une part les produits qui distillent par chauffage de la substance, d'autre part le mercure de la pompe à diffusion D qui risque de parvenir, à l'état de vapeur, jusqu'à la jauge de MAC LEOD.

Quant aux pièges E et E', ils contiennent de l'anhydride phosphorique qui asséchera l'air se rendant à la pompe primaire. La lecture du vide atteint se fait à la jauge de MAC LEOD M. (Après la mesure, le mercure est aspiré dans le renflement inférieur de la jauge par l'intermédiaire de la trompe à eau T).

Un circuit de sécurité (fig. 3) est prévu pour pallier aux inconvénients provoqués par une fuite éventuelle dans l'installation, ainsi que par un arrêt possible de la circulation d'eau destinée à condenser le mercure de la pompe à diffusion. Le courant d'eau de refroidissement, lorsqu'il est établi, fait monter le mercure dans le tube en U - 1 - ; le vide joue le même rôle vis-à-vis du tube - 2 - : le courant électrique circule dans le circuit de la bobine B. Le rupteur à mercure R est alors attiré, et le courant traverse la résistance F du four.



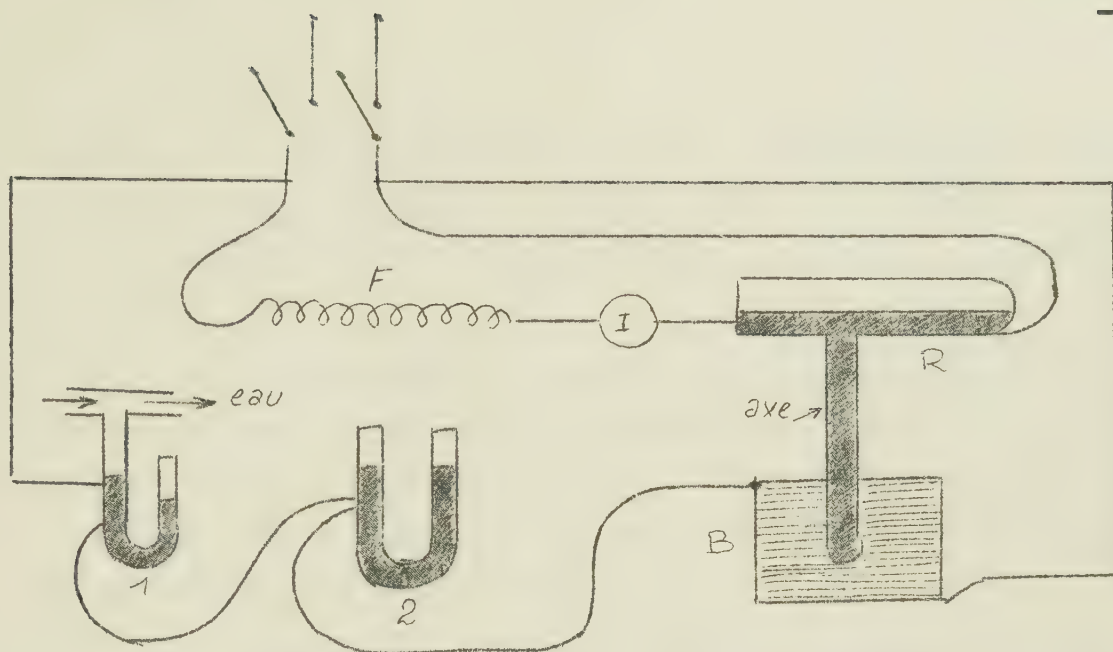


Fig. 3

3) - Régulation de la température

Un pyromètre à couple permet de contrôler la température qui règne dans le four. Le couple thermoélectrique, constitué par deux fils (CrAl) soudés ensemble à une extrémité, fournit une force électromotrice qui dépend de la température de l'extrémité chauffée. Des "cordons de compensation" ayant la même force électromotrice que le couple, relient celui-ci au galvanomètre-millivoltmètre ; ce dernier mesure la force électromotrice fournie par le couple et la traduit directement sur le cadran gradué en degrés.

Un index mobile, réglable à la main, définit sur le cadran la température de régime au-dessous de laquelle le four sera trop froid et au-dessus de laquelle il sera trop chaud. Un mécanisme rythmé, mu par un moteur asynchrone, a pour fonction de palper l'aiguille du

galvanomètre toutes les 30 secondes. Un inverseur à mercure, sollicité par ce mécanisme, ferme l'un ou l'autre de ses deux contacts, suivant que l'aiguille se trouve à gauche ou à droite.

Le pyromètre que nous avons utilisé comportait, en outre, un régulateur de programme constitué par un dispositif à came. Suivant le profil de cette came et la vitesse dont elle est animée, le mouvement de l'index mobile définit un programme de températures.

4) - Vérification de la température régnant dans le tube-laboratoire

Le pyromètre qui commande l'élévation de la température du four ne permet pas de connaître cette température à plus de quelques degrés près. De plus, la température qui règne à l'intérieur de la capsule contenant la prise d'essai, n'est pas la même que celle du four. Aussi avons-nous remplacé la suspension d'origine en platine par une échelle de quartz à deux brins : Dans l'axe de chaque brin, descend l'un des fils du couple. La soudure inférieure vient plonger dans la capsule, en effleurant la substance (Fig. 4).

Le raccord des 2 fils du couple (platine-platine rhodié), avec l'équipage fixe se rendant au potentiomètre de lecture de la force électromotrice, est réalisé à l'aide de 2 fils de galvanomètre sans torsion, n'ayant aucune influence sur le mouvement de la suspension.

5) - Pertes de poids

Le courant qui est émis par la cellule photoélectrique est reçu à la sortie de l'amplificateur par un enregistreur de courant permettant la lecture directe de la force électromotrice émise. La mesure de ce courant permet de connaître la perte de poids.

La relation entre les tensions enregistrées et la variation de poids observée est de la forme :

$$p = K (V_1^2 - V_2^2)$$

Le coefficient K est calculé avant chaque opération en posant des cavaliers de masses connues sur un support placé à cet effet à l'extrémité du fléau de la balance, du côté où est suspendue la prise d'essai.

En ôtant ces cavaliers successivement on lit les valeurs de

$$V_1, V_2 \dots \dots \dots$$

correspondant respectivement aux pertes

$$dp_1, dp_2 \dots \dots \dots$$

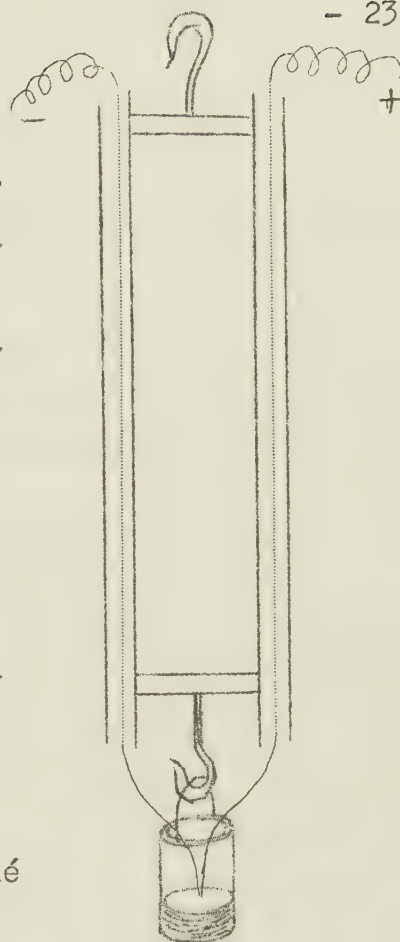


Fig. 4

6) - Effets Radiométriques

Certaines précautions nécessaires ont été signalées par EYRAUD⁽¹³⁾ :

- A la pression atmosphérique, il faut songer à restreindre les courants de convection qui peuvent prendre naissance lors de l'élévation de température.
- Ces phénomènes disparaissent avec l'abaissement de la pression, mais dès 1 mm de mercure, de nouvelles anomalies ont été notées. C'est ainsi que des variations de poussée importantes sur la nacelle ont été relevées à 10^{-4} mm, suivant les températures. EYRAUD estime que, à 10^{-3} mm la poussée radiométrique peut être évaluée à 3,3 mg à 800° C. Cette poussée résulterait de la disymétrie des pressions exercées sur la nacelle par choc de molécules pouvant provenir soit des parties froides de l'enceinte, soit des parties chaudes. La solution qu'il préconise consiste à placer la nacelle dans une enceinte intermédiaire rendue isotherme par sa forme réduite. Une seconde solution consiste à chercher une position du four par rapport à la nacelle, telle que les poussées venues du haut et du bas s'annulent mutuellement.

II - ESSAIS THERMOGRAVIMETRIQUES

L'insoluble obtenu au Soxhlet et qui va être soumis à l'analyse thermogravimétrique est broyé le plus finement possible au mortier d'agate, après avoir été séché à l'étuve à 100° C. pour en éliminer la pyridine qui l'imprègne. Deux raisons nous ont conduit à supprimer le lavage à l'acide chlorhydrique de l'insoluble préparé à l'aide du Soxhlet :

- la différence des pesées effectuées sur l'insoluble quantitatif, avant et après lavage à ClH est négligeable ;
- les quantités d'azote trouvées dans l'insoluble soumis à l'analyse élémentaire sont très faibles (de l'ordre de 0,5 %).

On pèse alors environ 50 mg, exactement, dans la capsule de quartz prévue pour la thermobalance.

Tous les insolubles ont été soumis à une élévation de température régulière, de 200°/heure, jusqu'à 1.000° C.

Deux séries de mesures ont été effectuées parallèlement, l'une sous un vide de 10^{-4} mm de mercure, l'autre sous courant de gaz inerte.

1) - Sous 10^{-4} mm de mercure

Cette méthode doit nous permettre de juger de l'influence de la pression sur les modifications apportées par l'augmentation de température, à l'échantillon de fraction insoluble du brai. En effet, il est possible d'imaginer que cet échauffement causera soit une distillation soit une pyrolyse, soit des réorganisations

cristallines sur lesquelles la pression peut avoir diverses influences, Les courbes sont construites point par point, c'est-à-dire suivant une méthode statique : en effet, il nous importe de connaître, à chaque température étudiée, la quantité d'insoluble qui correspond à l'équilibre réel à cette température. La méthode dynamique, qui procède par montée en température continue, ne permet pas d'affirmer qu'à chaque température l'équilibre a été atteint : une transformation peut avoir lieu à t° C, par exemple, et à vitesse très faible par rapport à celle de la variation de température : la courbe thermogravimétrique ne permettra pas de se rendre compte de cette transformation.

Chaque point est obtenu à partir d'un échantillon donné, amené à la température indiquée sur les courbes par montée de température de 200°/heure. La température définissant chaque point est maintenue une heure. Au-delà de ce laps de temps, on ne note plus aucune perte de poids. L'équilibre est d'ailleurs atteint très rapidement à chaque température.

Dans le tableau III sont portées les pertes de poids exprimées en pourcentage par rapport à l'échantillon initial, subies par l'échantillon initial, ceci à plusieurs températures.

Les courbes qui suivent (courbes 1) traduisent graphiquement ces résultats.

TABLEAU III

(	t° C	:	GF ₁	:	Barett	:	227 AG	)
(		:		:		:		)
(	300	:	3	:	2	:	2,5	)
(		:		:		:		)
(	400	:		:		:	3,5	)
(		:		:		:		)
(	500	:	5	:	4	:	4	)
(		:		:		:		)
(	600	:	6,5	:	4	:		)
(		:		:		:		)
(	700	:		:		:	5	)
(		:		:		:		)
(	800	:	9,5	:	6,5	:	7	)
(		:		:		:		)
(	900	:	11,5	:		:		)
(		:		:		:		)
(	1.000	:	13	:	8	:	9,5	)

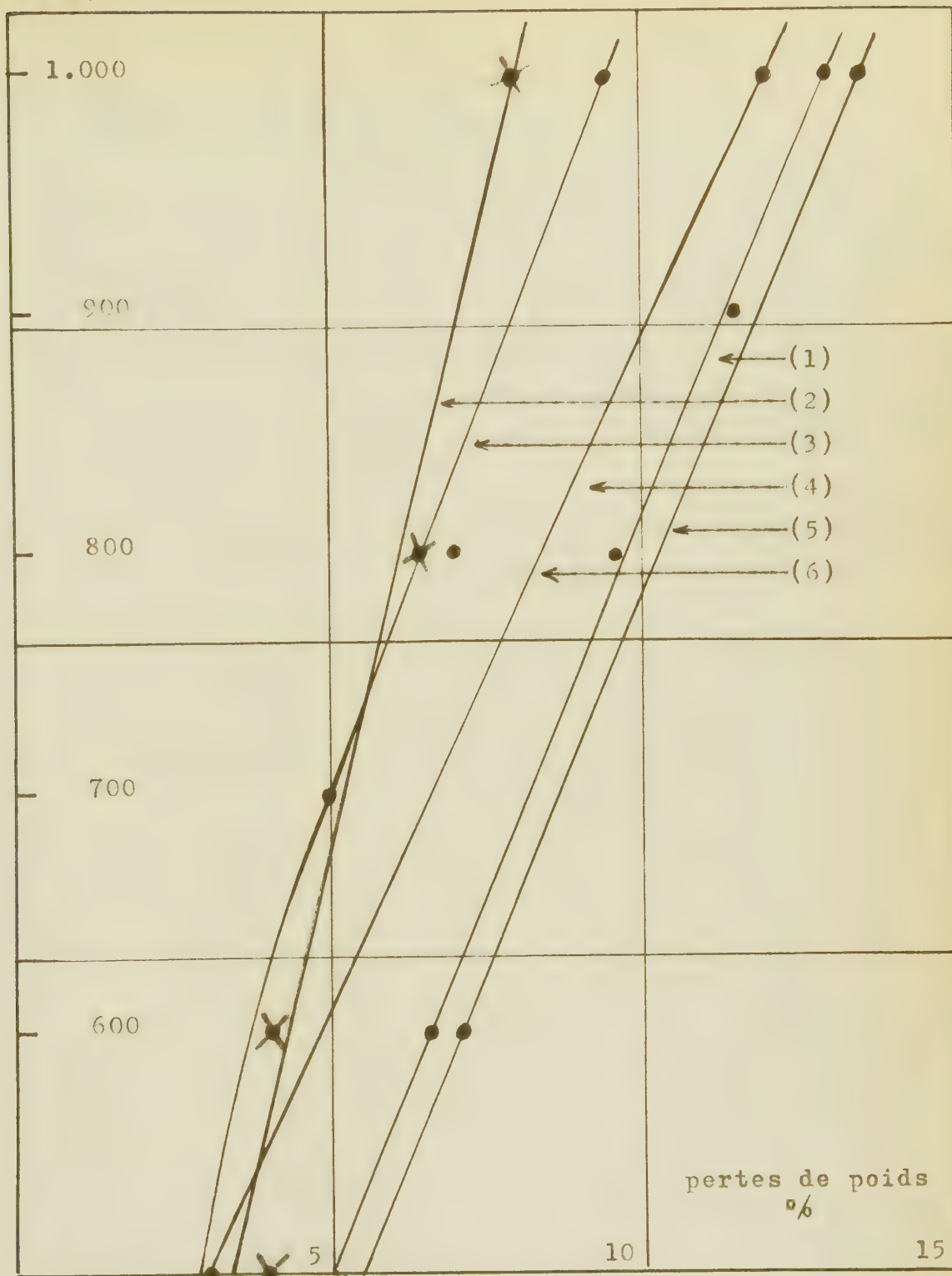
Pour les brais GERLAND, BADENIA, 202 - AG, seules les pertes de poids subies à 1.000 ° et à une température intermédiaire ont été examinées :

On a ainsi trouvé :

<u>GERLAND</u>	:	<u>1.000°</u>	11,5 %	<u>400°</u>	3 %
<u>BADENIA</u>	:	<u>1.000°</u>	13,5 %	<u>600°</u>	7 %
<u>202 AG</u>	:	<u>1.000°</u>	12 %	<u>500°</u>	3 %

Ces valeurs ont cependant été portées sur le graphique et les courbes tracées par analogie avec les autres

T° C.



COURBES 1

Courbes thermogravimétriques (sous 10^{-4} de mercure)

(1) - GF₁

(2) - Barett

(3) - 227 AG

(4) - Gerland

(5) - Badenia

(6) - 202 AG

- Oxydation ménagée des insolubles

On a pu suivre à la thermobalance et sur les mêmes échantillons que ceux déjà étudiés le mécanisme de la réaction d'oxydation ménagée : A cet effet, le dispositif permettant la circulation de gaz à l'intérieur de la balance a été monté sur cette dernière, et de l'azote y a été introduit. Par suite d'une vidange imparfaite du coffre, il reste un peu d'oxygène mélangé à l'azote, rendant possible l'oxydation de la substance.

Les valeurs des pertes de poids lues à l'enregistreur, sont consignées dans les tableaux IV et V.

- Tableau IV : accroissement de la température :
200°/heure
- Tableau V : accroissement de la température :
100°/heure.

TABLEAU IV

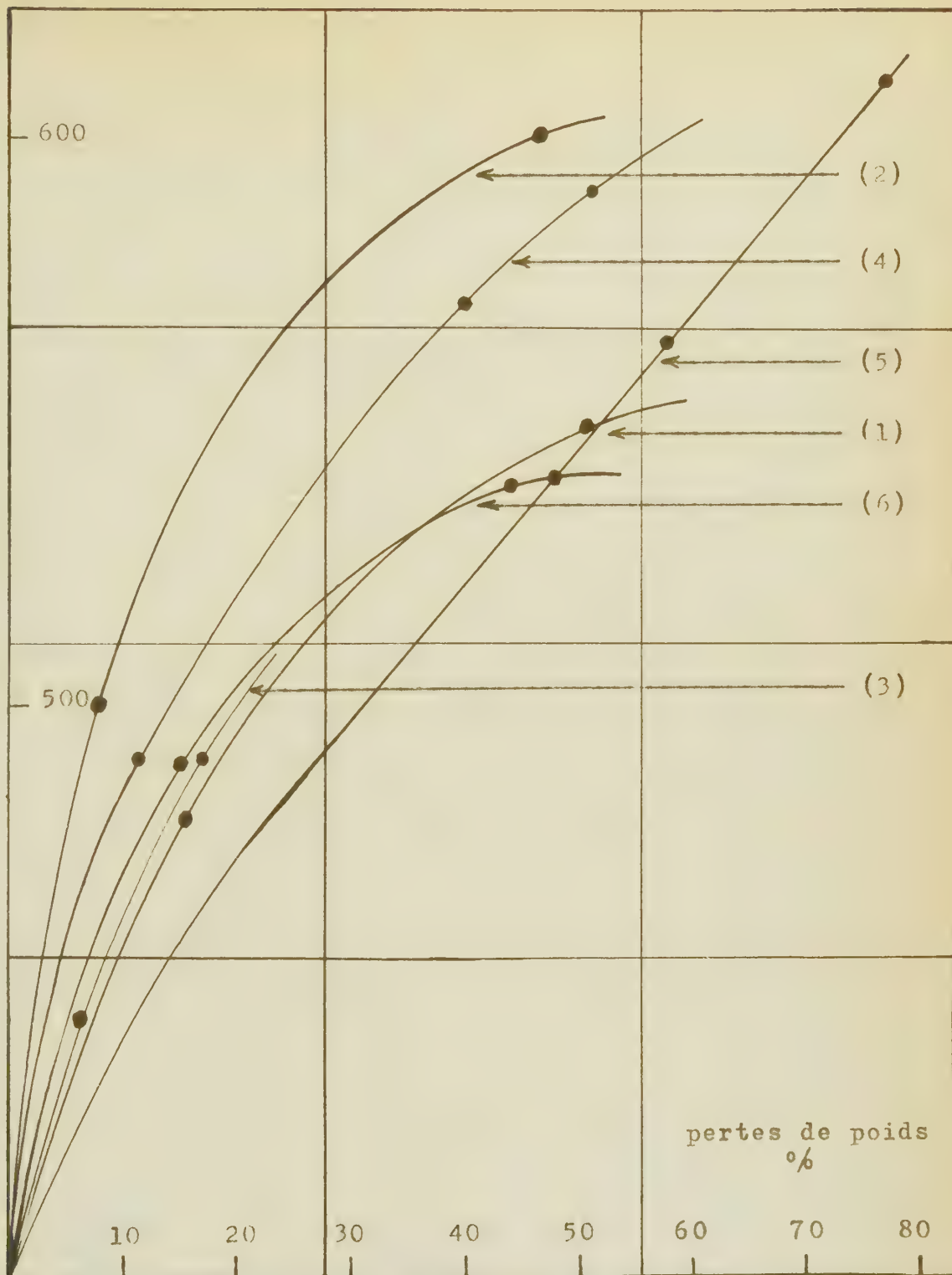
t° C	GF ₁	Barett	227 AG	Gerland	Badenia	202 AG
400	0	0	0	0	0	0
445			5,7			
480	15,1					
490			16,9	10,4		15
500		8,0				
540					47,3	42,8
550	51,3					
565					58,0	
570				39,8		
590				50,9		
600		45,7				
610					77,8	

TABLEAU V

t° C	GF ₁	Barett	227 AG	Gerland	Badenia	202 AG
400	6,5	7,0	7,0	6,5	7,1	7,0
445				13,3		
455			20,6			18,5
470	19,8	20,0				
475					54,6	
495				41,8		
500		36,0				51
505			66,7			
515	46,8					
540				77,2		
560						86,0

Les courbes 2 et 3 traduisent graphiquement ces résultats.

T° C.

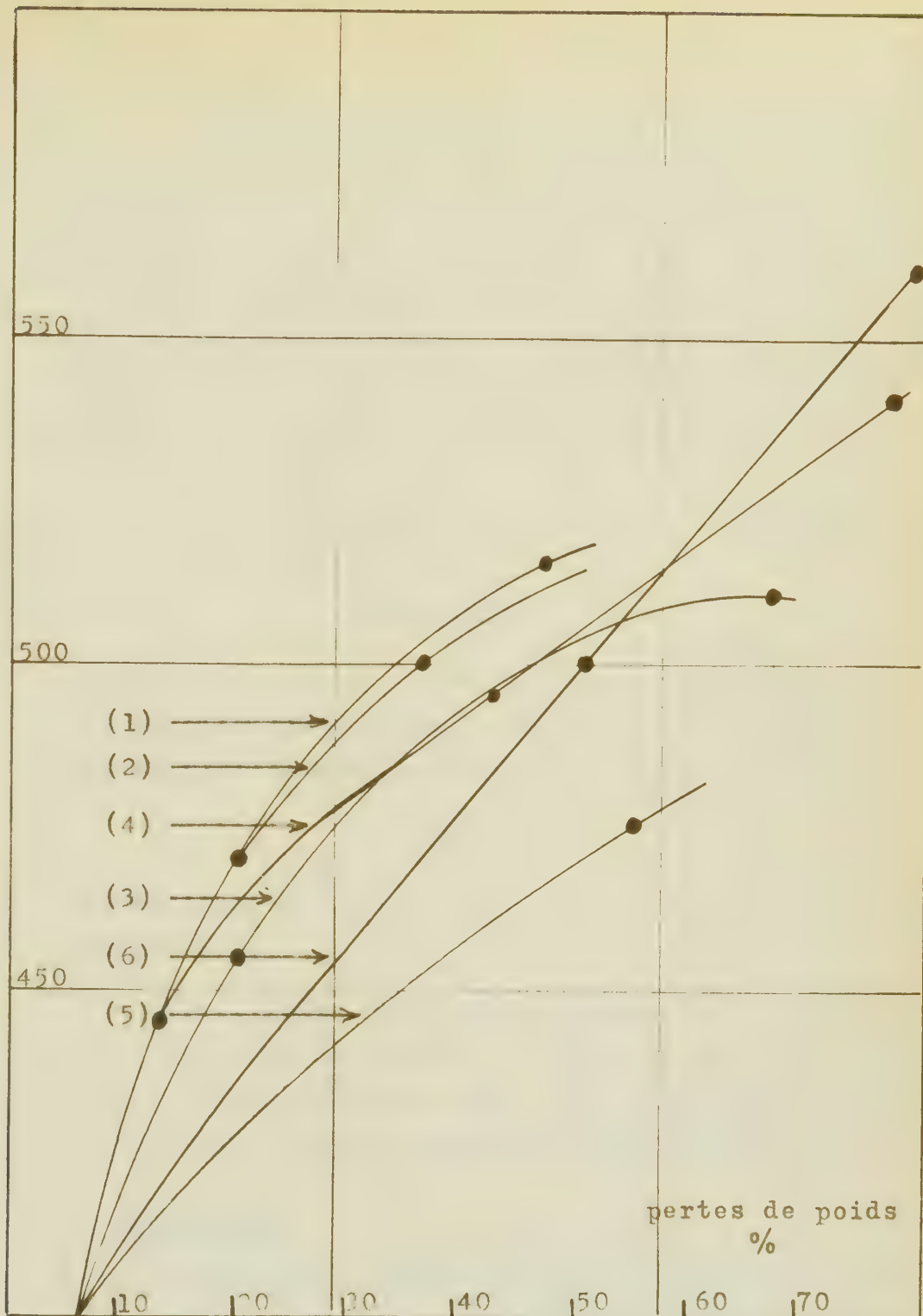


COURBES 2

Courbes thermogravimétriques d'oxydation
(allure de chauffe : 200°/heure)

- | | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| (1) - GF ₁ | (3) - 227-AG | (5) - Badenia |
| (2) - Barrett | (4) - Gerland | (6) - 202-AG |

T° C.



COURBES 3

Courbes thermogravimétriques d'oxydation
(allure de chauffe : 100°/heure)

- | | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| (1) - GP ₁ | (3) - 227-AG | (5) - Badenia |
| (2) - Barrett | (4) - Gerland | (6) - 202-AG |

Les prises d'essai soumises à cette oxydation lente ont été choisies sensiblement égales à 25 mg. En effet, pour des expériences réalisées sur le même produit de départ, mais introduit dans le cylindre de quartz en beaucoup plus grande quantité, les pertes ne sont pas proportionnelles à l'augmentation de poids de l'échantillon. Ceci montre que, seule la couche superficielle participe à la réaction.

Il est aisé de constater sur les courbes traduisant la variation du rapport

$$\frac{\Delta p \cdot 100}{p}$$

en fonction de la température, que la cinétique de l'oxydation (pour l'insoluble d'un brai considéré en particulier) dépend essentiellement du coefficient

$$\frac{\Delta t}{\Delta T}$$

c'est-à-dire de la façon dont est réalisée la montée en température.

Ainsi, à une température donnée, les pertes de poids lues sur les courbes obtenues à la suite d'un chauffage à raison de 100°/heure sont toutes supérieures à celles occasionnées par un chauffage de 200°/heure.

- CONCLUSIONS -

A - Les courbes de chauffage sous 10^{-4} mm de mercure, obtenues pour tous les insolubles traités ont la même allure, des pentes différentes.

B - La perte de poids est continue, mais non linéaire, avec la température.

Nous avons supposé primitivement qu'il pouvait s'agir d'une oxydation lente de la substance traitée. En effet, les fuites de l'enceinte ne sont pas négligeables, et compensées en permanence par le système de pompage : Un courant d'air pouvait se créer.

1) Rappelons que pour chaque température la perte de poids subie par l'échantillon d'insoluble correspondait à un équilibre :

$$\begin{array}{ccc} \text{ainsi à la température } t & \text{la perte est } p & \\ - & t + \Delta t & - \quad (p + \Delta p) \end{array}$$

La valeur de Δp ne dépendant pratiquement que de Δt , et seulement pour une part infime, du temps durant lequel l'échantillon est maintenu à la température t . S'il s'agissait d'une oxydation, la vitesse de réaction à t serait inférieure à celle ayant lieu à $t + \Delta t$, mais ne pourrait en aucun cas devenir nulle.

2) En outre, si nous répétons l'opération précédente de chauffage à une allure différente, soit par exemple 100°/heure, nous obtenons des courbes qui ne sont que la réplique de celles déjà tracées :

Ceci montre que Δp ne dépend pas non plus du temps durant lequel l'échantillon est chauffé pour passer de la température t à $t + \Delta t$.

Or, les essais d'oxydation ménagée que nous avons exposés plus haut nous ont conduit à une conclusion contraire. Nous pouvons donc affirmer que le chauffage de l'insoluble sous 10^{-4} mm de mercure

ne donne pas lieu à une oxydation mais bien à une sorte de distillation de produits de plus en plus lourds, pouvant aller jusqu'à des carbures très proches du carbone.

L'analyse élémentaire nous renseignera ultérieurement sur l'évolution du produit de départ, au fur et à mesure de l'élévation de la température, et complètera ce début d'information.

C - La sublimation qui semble se produire sous une très faible pression, s'apparente d'ailleurs d'assez près à la distillation moléculaire déjà réalisée sur d'autres fractions des mêmes brais.

En effet, le libre parcours moyen des molécules :

$$l.p.m = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n d^2}$$

où n est le nombre de molécules de gaz
et d le diamètre moléculaire,

est d'autant plus grand que la pression est plus faible. Lorsqu'elle atteint 10^{-4} mm de mercure, cette valeur de la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions, est très élevée. Les molécules susceptibles de distiller, arrivent à s'éloigner suffisamment de la surface du solide soumis au vide et à une température élevée, sans être obligées de traverser une barrière de molécules inertes. Leur distillation n'est donc pas empêchée, et c'est ainsi que l'on arrive à obtenir l'équilibre, à chaque température, très rapidement, entre la fraction stable et celle qui a tendance à sublimer.

Il est alors fort probable que seules les molécules qui se trouvent à la surface participent à cette "évaporation".

L'installation de pompage comportait un piège à neige carbonique destiné à arrêter les produits condensables ; nous n'y avons jamais perçu de dépôts carbonés. Il est possible que, dès leur sortie de la portion du tube-laboratoire comprise à l'intérieur du four électrique, ces produits, très facilement condensables sont repassés à l'état solide, soit dans le tube lui-même, soit dans le coffre de la balance.

D - On comprendra aisément l'intérêt de telles mesures à plus hautes températures. Malheureusement, la limite imposée par la thermobalance UGINE-EYRAUD est fixée à 1.000-1.100° C. Nous avons alors essayé d'utiliser un four dont la température pouvait atteindre 1.700° C dans le but de vérifier si, en dehors des transformations purement cristallines, la composition des résidus pouvait encore être modifiée. En effet, l'analyse élémentaire des résidus chauffés à 1.000° C ne correspond pas à 100 % de carbone.

Malheureusement, le four étudié à cet effet, nécessitait l'utilisation d'un tube central en alumine frittée destiné à recevoir la nacelle en platine contenant le produit à chauffer, capable de résister à de très hautes températures. Or ce tube ne présente pas la résistance mécanique suffisante pour répondre à une telle dépression : Il n'a pas été possible de juger de l'élévation de la température, au-dessus de 1.000° C sous la pression de 10^{-4} mm de mercure.

Les deux obstacles auxquels nous nous sommes heurtés au cours de ces premiers essais

- récupération des produits distillés
- inaccessibilité des températures supérieures à 1.000° C

doivent pouvoir être franchis en opérant sous atmosphère inerte, à la pression atmosphérique.

2) - Sous atmosphère inerte

Nous avons choisi de travailler sous azote, à cause de la facilité d'emploi de ce gaz, et de son prix de revient peu élevé. Ce gaz doit être purifié spécialement des traces d'oxygène qu'il peut contenir : en effet, aux fortes températures, et sous courant de gaz, l'oxydation serait rapidement totale. On emploie de l'azote, dit "R" très pur, contenant seulement 1/1.000 % d'oxygène. Le gaz, à sa sortie de la bouteille où il est comprimé, se rend (Fig. 5) dans le gazomètre G qui compensera les variations de pression brusques susceptibles de se produire. L'azote est débarrassé de toutes traces d'oxygène, soit sur cuivre chauffé à 500°, soit par barbotage dans une solution d'hydrosulfite ou de pyrogallol (laveur L). Le débitmètre D permet de contrôler la vitesse du courant gazeux. Le tube t contient de l'anhydride phosphorique destiné à retenir l'eau que le gaz a pu entraîner en traversant le laveur. Le tube-laboratoire, destination ultime du gaz purifié, est placé à l'intérieur d'un four de 260 mm de long et 12 mm de diamètre, dans lequel on a introduit un couple thermoélectrique : Le réglage de la température se fait automatiquement grâce à un régulateur-indicateur. La nacelle contenant l'échantillon d'insoluble se trouve au centre du tube.

A la suite du tube-laboratoire, nous avons disposé un tube-absorbeur à gaz carbonique rempli avec de l'amiante sodée : la constance de son poids, durant les essais à haute température, est soigneusement vérifiée.

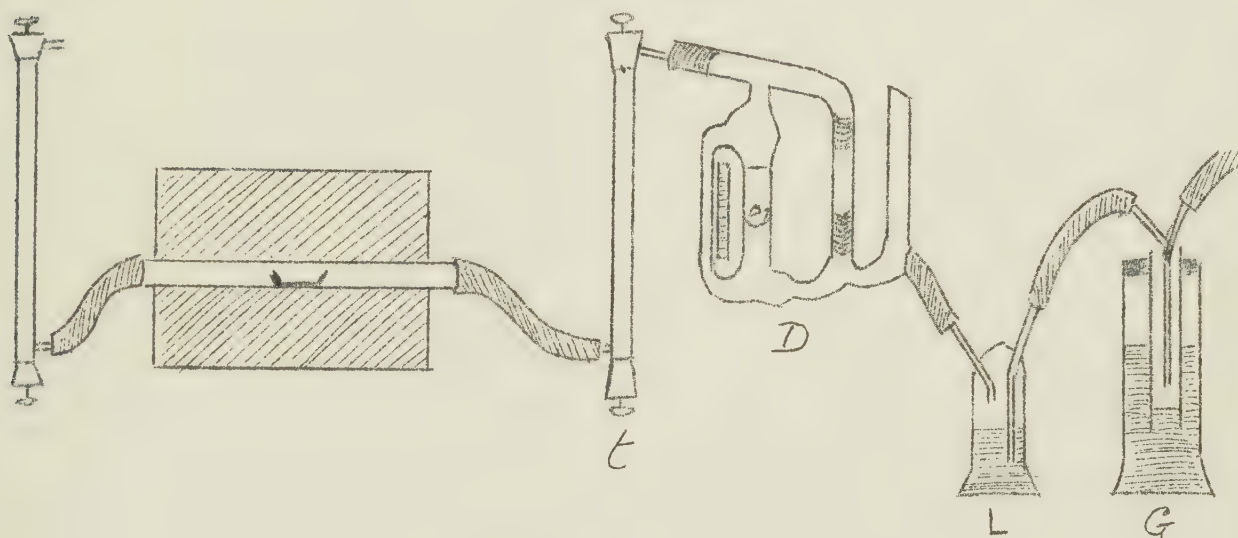


FIG. 5

Les mesures sont faites sur des échantillons de 50 mg environ.

Comme pour les opérations conduites sous vide, la température définissant chaque point est maintenue une heure. Au bout d'un temps double, la perte de poids est la même. Il s'agit donc, ici aussi, d'un équilibre parfaitement défini à une température donnée.

Les résultats obtenus, exprimés en % par rapport au poids initial, sont donnés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

t° C	GF ₁	Barett	227 AG
300	2,5		
400	3,5	2,5	2
500	4	3,5	3,5
600	6	4	
700	8	4,5	5
800	10	5	
900	11,5		8,5
1.000	14	7	11

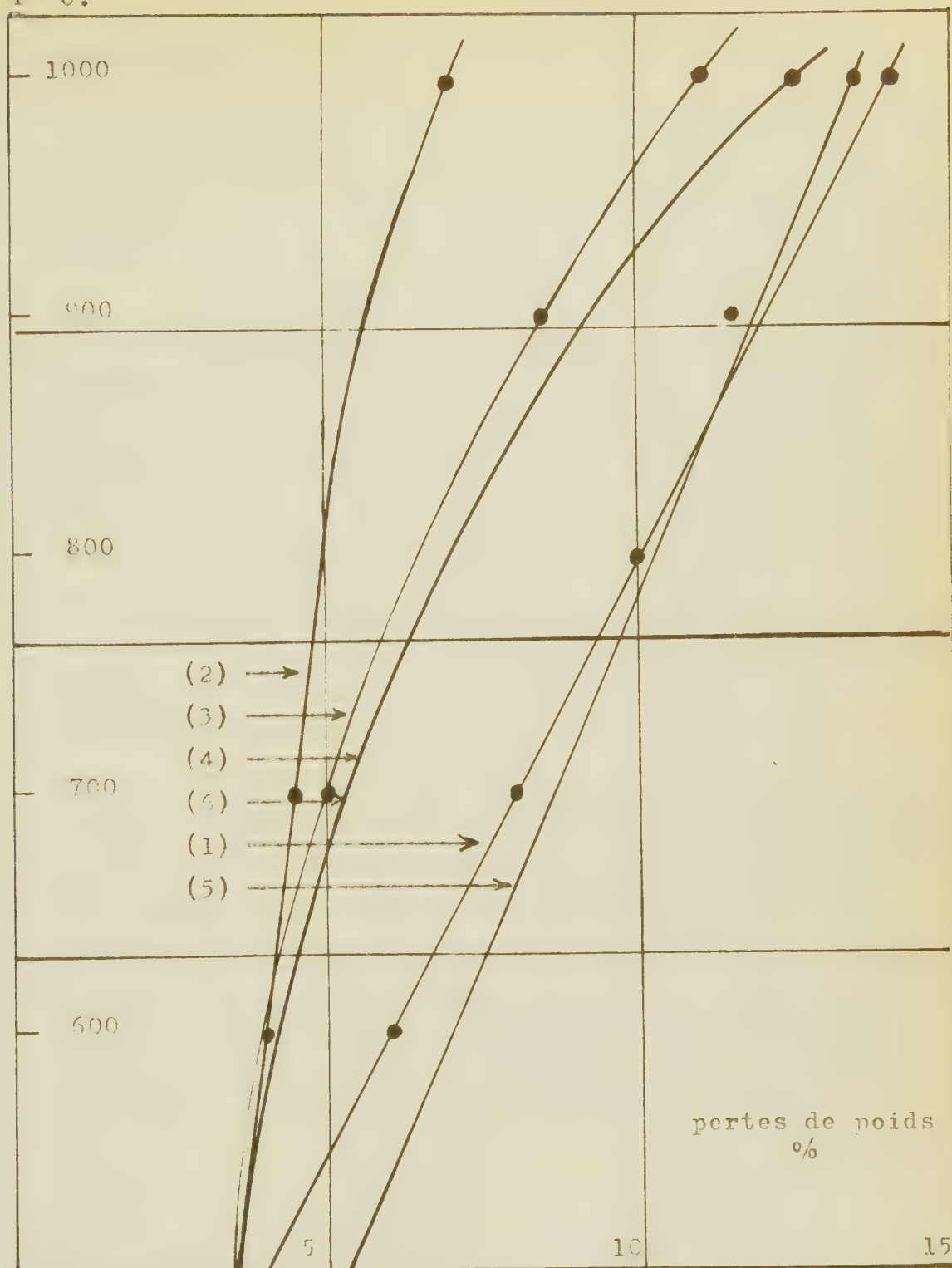
Pour les brais GERLAND, BADENIA, 202 AG, seules les pertes de poids à 1.000 ° et à une température intermédiaire ont été examinées :

- <u>GERLAND</u>	<u>1.000 °</u>	:	12,5 %	<u>500°</u>	:	3,5 %
- <u>BADENIA</u>	<u>1.000 °</u>	:	13,5 %	<u>600 °</u>	:	7 %
- <u>202 AG</u>	<u>1.000 °</u>	:	12,5 %	<u>500 °</u>	:	3 %

Les courbes 4 sont la reproduction graphique de ce tableau.

COURBES 4

To C.



Courbes thermogravimétriques (sous atmosphère d'azote)

(1) - GF₁

(3) - 227-AG

(5) - Badenia

(2) - Barett

(4) - Gerland

(6) - 202-AG

CONCLUSIONS

Les courbes obtenues sont très analogues à celles obtenues sous vide. Les limites de pertes de poids atteintes à 1.000 ° C pour chaque insoluble sont les mêmes que celles auxquelles nous sommes parvenus sous 10^{-4} mm de mercure.

Il faudrait donc admettre que l'on ait affaire ici aussi à une distillation de produits, sans doute les mêmes que ceux qui passent sous pression réduite. D'ailleurs, dès 400 °, des corps d'aspect goudronneux et jaunâtre commencent à se déposer à la sortie du four, sur les parois du tube. Nous avons pu constater également, à partir de 600°, un léger dépôt de produits noirs ressemblant à du carbone. Ceci vient à l'appui de l'hypothèse que nous avons émise plus haut : Des carbures complexes et très condensés peuvent distiller ou se sublimer à des températures supérieures à 600 ° C.

Nous avons tenté d'atteindre, toujours sous courant d'azote purifié et déshydraté, des températures supérieures à 1.000 ° C, à l'aide du four électrique, permettant d'atteindre 1.700 ° C. Au bout d'un temps très court à 1.500 ° C, la capsule est vide. On a admis que le tube en alumine frittée devient poreux, à haute température, et laisse entrer de l'air ambiant qui se mêle à l'azote, et contribue à l'oxydation de la substance.

⋮ CHAPITRE III ⋮

ANALYSE ELEMENTAIRE

L'application de cette méthode a été envisagée à la suite des résultats obtenus en thermogravimétrie. En effet, puisque le chauffage pratiqué sous vide et sous atmosphère contrôlée nous a permis de conclure formellement à une distillation de produits, et, comme nous sommes dans l'impossibilité de recueillir les carbures capables de distiller, en raison de leur très faible quantité, ainsi que de leur condensation immédiate dès la sortie du four, il ne nous reste que la possibilité de pratiquer la technique d'analyse élémentaire du résidu de chauffage : Nous serons ainsi éclairés sur l'évolution des échantillons chauffés à plusieurs températures jusqu'à poids constant.

Mode opératoire

Pour ce faire, nous avons utilisé l'appareil HERMANN-MORITZ représenté sur la figure 6.

Toutes les analyses ont été vérifiées par les laboratoires du CERCHAR, à Verneuil s/Oise, qui ont bien voulu effectuer les analyses de soufre et d'azote.

L'appareil analyseur se compose essentiellement de trois fours :

- un four mobile, qui sert à la combustion progressive de la substance. Son déplacement est assuré mécaniquement.
- un four fixe, destiné à chauffer le garnissage du tube à combustion. Il est réglé automatiquement par un régulateur-indicateur.
- une grenade, réglée à 190°, température à laquelle doit être chauffé le bioxyde de plomb, utilisé pour retenir les oxydes d'azote.

Le principe de la méthode consiste à faire brûler lentement dans un tube de quartz, sous courant d'oxygène, la matière organique placée dans une nacelle de platine : les produits de la combustion passent d'abord sur un garnissage d'oxyde de cuivre et de ponce argentée, chauffés à 750-800°, puis sur du bioxyde de plomb maintenu à 190° : la ponce argentée a pour but de retenir les halogènes et le soufre. Le bioxyde de plomb doit absorber les vapeurs nitreuses. Le fil de cuivre qui dépasse du tube à combustion pénètre à l'intérieur de la tubulure de l'absorbeur ; étant chaud, il évite la condensation d'eau à l'intérieur de celle-ci.

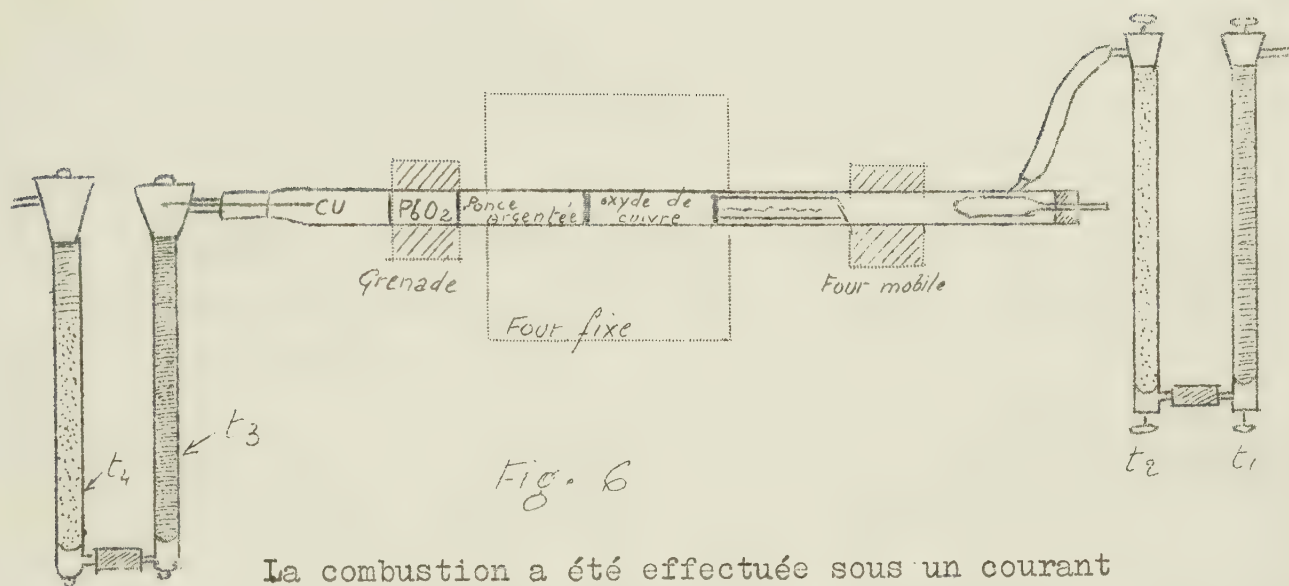


Fig. 6

La combustion a été effectuée sous un courant d'oxygène de $15 \text{ cm}^3/\text{minute}$ réglé à l'aide d'un débitmètre. Les deux tubes t_1 et t_2 contiennent les réactifs respectivement déshydratants et décarbonatants, identiques à ceux utilisés pour les absorbeurs t_3 et t_4 .

t_1 et t_3 sont remplis d'anhydride phosphorique qui retient l'eau ;

t_2 et t_4 sont remplis d'amiante sodée retenant le gaz carbonique.

Une prise d'essai de 10 mg convient très bien pour doser le carbone. En effet, en première approximation, la substance à analyser peut être considérée comme du carbone pur.

Or, 10 mg de carbone correspondent à

$$\frac{44 \cdot 10}{12} = 36 \text{ mg de CO}_2$$

retenus par le tube absorbeur : une telle augmentation de poids est raisonnable, et permet d'atteindre une précision suffisante à la pesée.

Pour l'hydrogène, la prise d'essai devra être d'environ 50 mg : en effet, en se basant sur un pourcentage de 5 % d'hydrogène contenu dans la substance.

$$\begin{array}{l} 50 \text{ mg} \text{ ————— } 2,5 \text{ mg d'hydrogène} \\ \text{Or, } 2,5 \text{ mg} \text{ ————— } \frac{18 \cdot 2,5}{2} \approx 20 \text{ mg d'eau à} \end{array}$$

peser après leur absorption dans le tube à anhydride phosphorique.

RESULTATS

Les résultats de ces analyses de carbone et hydrogène, réalisées sur les résidus de chauffage des insolubles à plusieurs températures, sont portés dans les tableaux 7 et 8 : les valeurs ont été corrigées en fonction du pourcentage de cendres que contient un insoluble donné ; soient C et H les valeurs ramenées à 100, de carbone et hydrogène.

Cet insoluble, chauffé à la température t, subit la perte de poids : p %. La nouvelle analyse donne C' et H' pour les pourcentages de carbone et hydrogène, et c' pour le nouveau pourcentage de cendres. Mais, en fait, la quantité absolue de cendres est restée la même et les pertes ont eu lieu aux dépens du carbone et de l'hydrogène.

Aussi les vraies valeurs C' et H' sont-elles :

$$\frac{C' \cdot (100 - c)}{100 - c'} \quad \text{et} \quad \frac{H' \cdot (100 - c)}{100 - c'}$$

Erreurs analytiques

Le travail expérimental d'analyse élémentaire réclame beaucoup de soins : des résultats reproductibles ne peuvent être obtenus qu'après une longue série d'essais pratiqués sur l'échantillon soumis à l'analyse. L'erreur admise, dans le cas de l'analyse des insolubles de brais de houille et sur des prises d'essais de l'ordre de

- 10 mg pour le dosage du carbone
- 50 mg pour le dosage de l'hydrogène

est comprise entre 0,5 et 1 %.

L'augmentation du taux de carbone ainsi que la diminution du pourcentage d'hydrogène qui résultent du chauffage d'un insoluble donné, dépassent nettement l'ordre de grandeur de l'erreur.

TABLEAU VII

ANALYSE ELEMENTAIRE DES RESIDUS DE CHAUFFAGE DES INSOLUBLES
CHAUFFES A PLUSIEURS TEMPERATURES SOUS 10^{-4} mm DE MERCURE

	échantillons	cendres	C %	H %	S %	N %
GF ₁	I	2	87,8	2,8	0,5	0,7
	500		91,8	2,2	0,5	0,6
	800		90	1,5	0,4	0,6
	1.000		96	0,8		0,5
Barrett	I	0	92,0	2,6	0,5	0,8
	600		-	2,4	0,5	0,7
	1.000		94,1	0,7	0,4	0,6
227 AG	I	2,2	88,2	1,8	1,0	0,7
	700		90,5	1,6	0,8	0,6
	800		92,6	0,9	0,7	0,5
	900		97,2	0,8	0,8	0,5
Gerland	I	0	91	2,0		
	370		90	2,1		
	1.000		92	0,7		
Badenia	I	1	83	3		
	1.000		90	0,7		
202 AG	I		89	3		
	460		90	2,8		
	1.000		93	0,8		

TABLEAU VIII

ANALYSE ELEMENTAIRE DES RESIDUS DE CHAUFFAGE DES INSOLUBLES
CHAUFFES A PLUSIEURS TEMPERATURES SOUS AZOTE

	échantillons	C %	H %	S %	N %
GF ₁	600	90,2	2,3	0,5	0,5
	1.000	96,1	0,6	0,4	0,4
Barrett	600	92,3	1,8	0,46	0,63
	1.000	94,7	0,8	0,48	0,56
227 AG	400	89,7	1,85	0,97	0,74
	700	91,8	1,45	0,85	0,72
	800	93	1,25	0,90	0,71
	1.000	97	0,95	0,85	0,57

CONCLUSIONS

Les informations apportées par cette analyse viennent heureusement compléter celles qui nous ont été fournies par les études de chauffage des insolubles à des températures progressivement croissantes, sous vide, de même que sous atmosphère contrôlée. Ces insolubles contiennent tous entre 85 et 90 % de carbone et ne sont donc pas constitués totalement de carbone libre, comme l'avait supposé SACK⁽¹⁴⁾.

Il est probable que, lors de la formation du brai, par chauffage prolongé, les molécules de brai se sont condensées les unes aux autres pour donner des corps très complexes possédant la structure graphitique à un degré quasi absolu. Par analogie avec le graphite, auquel ces corps ressemblent fortement, nous leur attribuerons la structure lamellaire, chaque plan étant constitué non seulement d'hexagones réguliers de carbone, mais aussi d'atomes d'hydrogène, azote, oxygène, se plaçant sur la périphérie de ces hexagones. Aussi la fraction insoluble du brai peut être assimilée à un ensemble de molécules très condensées.

Ainsi, l'enrichissement progressif de la substance en carbone, et son appauvrissement en hydrogène au cours du chauffage réalisé sous vide aussi bien que sous atmosphère contrôlée, sont le témoignage de la continuation des phénomènes de condensation et de décomposition déjà entamés au cours de la formation du brai lui-même. Ces phénomènes peuvent être accompagnés de l'élimination de molécules plus légères, cause des pertes de poids notées durant la chauffe. La présence d'une grande quantité de

carbone libre dans les échantillons soumis à ce traitement thermique peut accélérer le processus décrit, car, comme l'a montré SONODA⁽¹⁵⁾, le carbone joue le rôle de noyau de condensation pour la condensation des composants bitumineux.

A l'aide des résultats d'analyse consignés dans les tableaux VII et VIII, nous pouvons effectuer pour chaque insoluble, à toutes les températures étudiées, le calcul du rapport $\frac{C}{H}$: l'évolution de ce rapport, au cours des transformations subies par la substance carbonée permettra de se rendre compte de l'arrangement des atomes dans l'insoluble, lorsque la température s'élève. Ce rapport a déjà été suivi par plusieurs auteurs : WOOD et PHILIPS⁽¹⁶⁾ ainsi que GREEN⁽¹⁷⁾ l'ont étudié sur le brai lui-même, au cours de sa formation.

JURKIEWICZ, NIEWADOSKI, ROSINSKI⁽¹⁸⁾ avaient défini un degré d'aromaticité égal à $\frac{C}{3H}$ et montré son évolution à des températures supérieures à 1.100° C.

On trouvera dans les tableaux IX et X, les valeurs de $\frac{C}{H}$ qui ont pu être calculées à partir des essais effectués au cours de ce travail.

TABLEAU IX

VALEURS DU RAPPORT $\frac{C}{H}$ POUR LES RESIDUS DE CHAUFFAGE DES
INSOLUBLES CHAUFFÉS A PLUSIEURS TEMPERATURES SOUS
 10^{-4} mm DE MERCURE

Echantillons	Badenia	227 AG	GF ₁	Barrett	Gerland	202 AG
I	27	49	31	35	45	30
Température de chauffage		700°C	500°C	600°C		460°C
			800°C			
		56	42	64	38	31
1.000	128	121	126	134	131	116

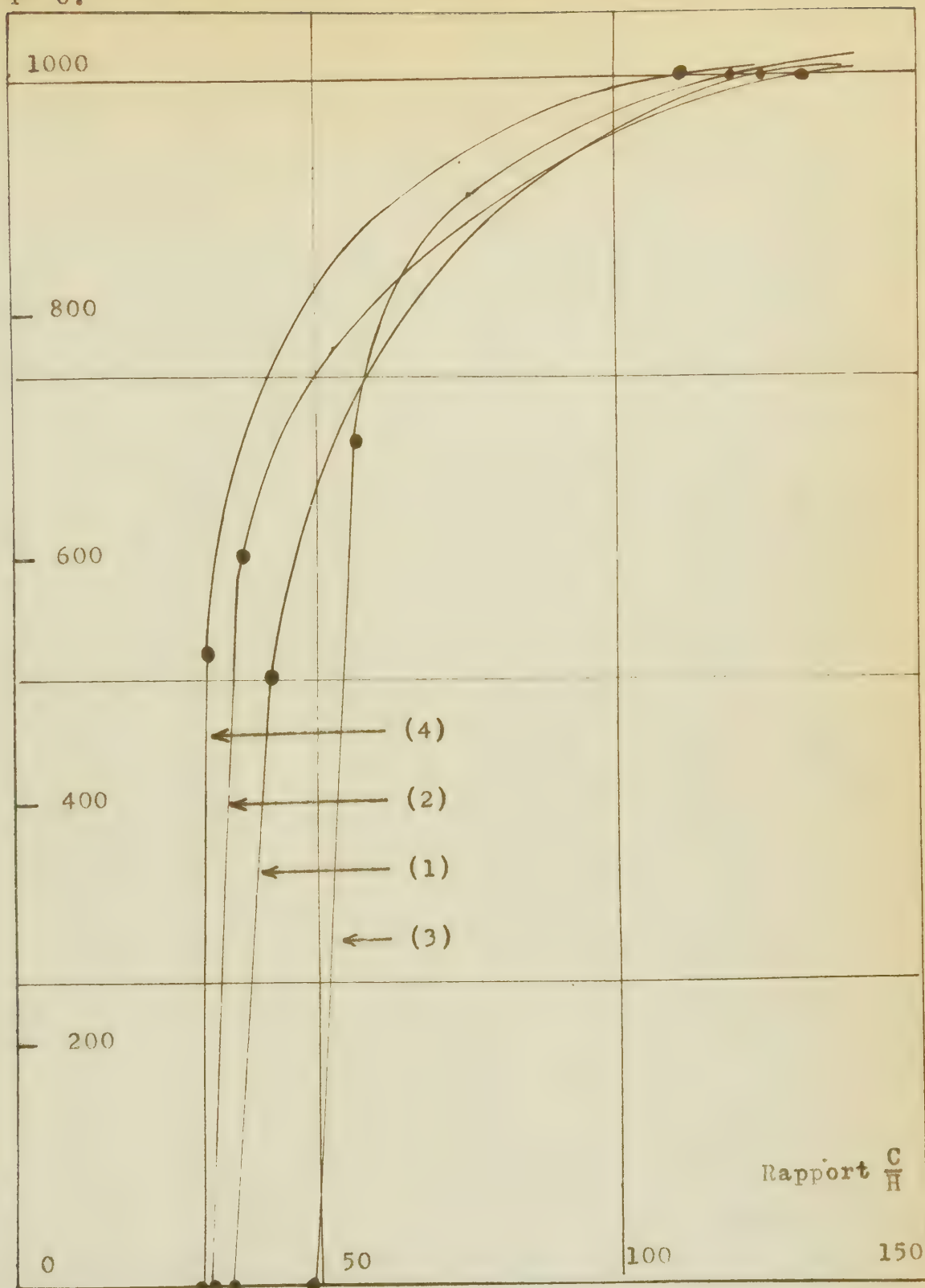
TABLEAU X

VALEUR DU RAPPORT $\frac{C}{H}$ POUR LES RESIDUS DE CHAUFFAGE DES
INSOLUBLES CHAUFFÉS A PLUSIEURS TEMPERATURES SOUS
ATMOSPHERE D'AZOTE

Echantillons	227 AG	Barrett	GF ₁
Température de chauffage	400°C	600°C	600°C
	700°C		
	48		
	63	51	40
1.000	102	118	160

On a pu essayer de tracer la courbe représentative de la variation du rapport $\frac{C}{H}$ avec la température. Il semble que l'on puisse y montrer que vers 1.000°, la condensation des molécules s'achève sans avoir atteint son terme définitif (courbes 5 et 6).

T° C.



COURBES 5

Insolubles chauffés sous 10^{-4} mm de mercure

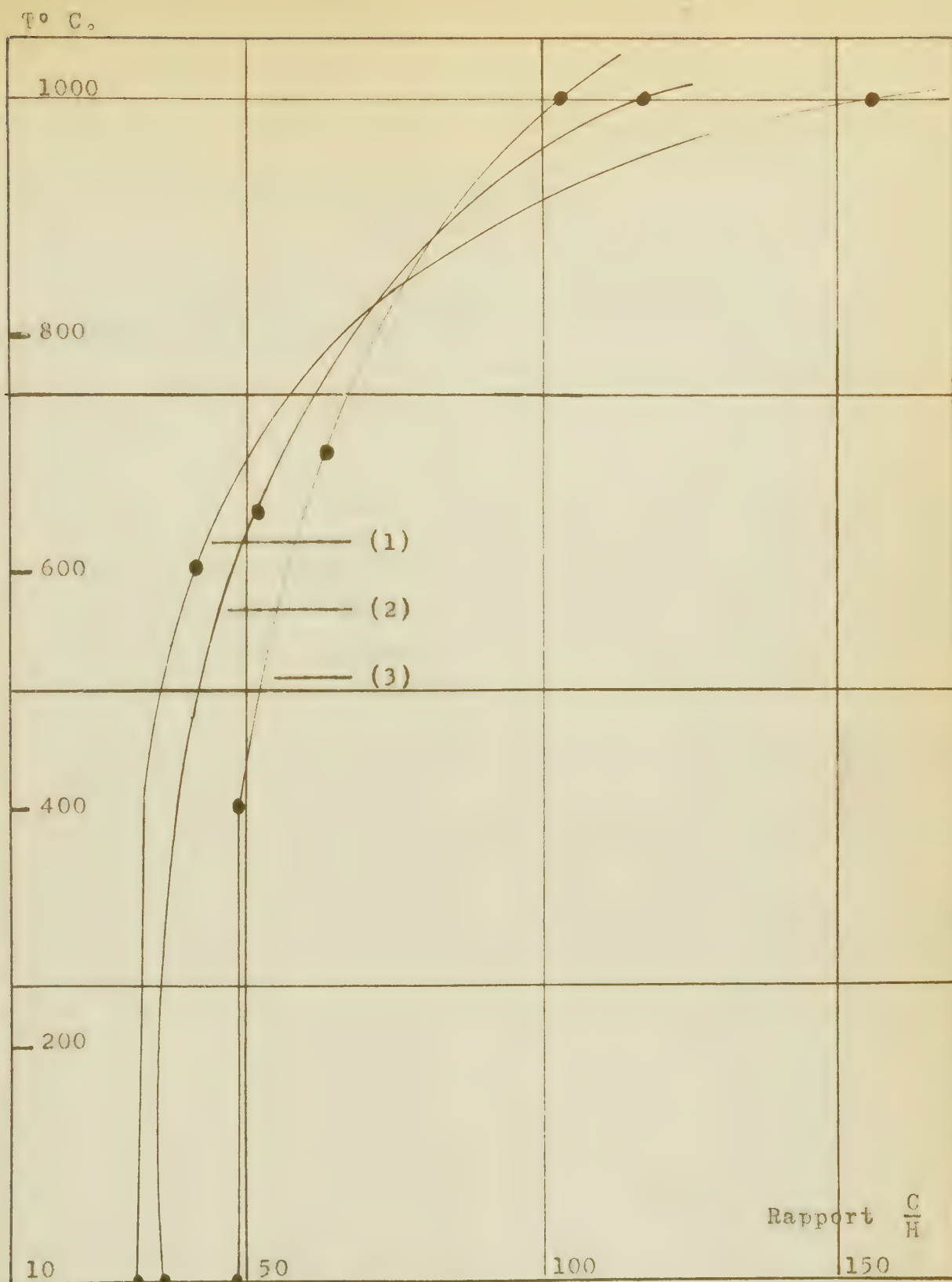
Variations du rapport $\frac{C}{H}$ avec la température

(1) - GF₁

(2) - Barrett

(3) - 227-AG

(4) - 202-AG



COURBES 6

Insolubles chauffés sous atmosphère d'azote
 Variations du rapport $\frac{C}{H}$ avec la température
 (1) - GF₁ (2) - Baret (3) - 227 AG

: CHAPITRE IV :

MODIFICATION DE LA QUANTITE D' "INSOLUBLE"
APRES ELIMINATION DES CONSTITUANTS VOLATILS A 400° C

Au cours de la distillation des goudrons, se forme la fraction insoluble que nous avons étudiée. Remarquons que la température de distillation ne dépasse guère 400° C, elle est suffisante cependant pour causer à la fois des réactions de cracking et de synthèse.

Suivant les procédés de distillation des goudrons, le brai est porté pendant des temps variables à cette température. On peut facilement imaginer que les quantités relatives des trois fractions du brai varient. Il paraît donc intéressant et important d'essayer de juger de l'influence d'un chauffage prolongé sur la fraction insoluble laissée au sein du brai.

La forte condensation des molécules de brai fut mise en évidence par SACK, DICKINSON⁽¹⁹⁾, ce qui permit à MALLISON⁽²⁰⁾ d'établir une analogie de structure entre le carbone libre et les composés de haut poids moléculaire. Pour cet auteur, le carbone libre serait présent sous forme colloïdale dans le goudron. Un accroissement irréversible de la quantité de carbone se ferait en même temps que l'apport de calories, d'autant plus vite que la température est élevée, (GREEN et THAKUR⁽²¹⁾). HUGHES⁽²²⁾ a pu montrer également que certains produits solubles dans la pyridine étaient transformés par chauffage en produits insolubles. Enfin l'importance de certains constituants du brai sur son évolution future a été soulignée par MARTY⁽²³⁾. Rappelons surtout que des essais de théorie de la condensation au cours de la carbonisation ont été tentés par BLAYDEN et GIBSON⁽²⁴⁾.

Il est donc souhaitable de pratiquer une distillation du brai à l'abri de l'air dont on peut espérer déduire :

- la proportion de corps capables de distiller
- la valeur pondérale du résidu de distillation
- les transformations subies par ce résidu au cours de la chauffe, et en particulier la variation du pourcentage d'insoluble qu'il contient par rapport à sa valeur dans le brai total.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les brais ont été chauffés en cornue, sous un vide de 15 mm de mercure, à 350-400° C durant 12 heures. Dans les six cas envisagés, toute distillation était alors terminée.

Dans le tableau XI sont rapportés :

- 1 - Les pourcentages d'insoluble I des brais avant chauffage
- 2 - Les valeurs I' des pourcentages d'insoluble après chauffage, ramenées au poids total de brai mis en jeu.
- 3 - Les rapports entre ces deux valeurs $\frac{I'}{I}$
- 4 - Les valeurs R des résidus obtenus en cornue, après 12 heures de chauffage sous pression réduite, et exprimées en pourcentage de brai initial.

TABLEAU XI

	: Badenia	: Barrett	: 238 AG	: 202 AG	: GF ₁	: 227 AG
I	: 11,0	: 27,5	: 20,5	: 8,5	: 16,5	: 8,0
I'	: 11,0	: 30,5	: 31,5	: 18,5	: 32,5	: 27,5
I'/I	: 1,0	: 1,1	: 1,5	: 2,1	: 2	: 3,5
R	: 96	: 93	: 77	: 65	: 58	: 33,5

L'examen des résultats précédents attire quatre conclusions :

- 1) - Les pourcentages d'insoluble ont augmenté au cours du chauffage pour tous les brais, mis à part le brai Badenia. Toutefois cette augmentation ne correspond pas à un facteur commun à tous les brais.
- 2) - Le classement des brais suivant les nouvelles valeurs de I' n'est pas identique à celui obtenu d'après les valeurs de I .
- 3) - Traduisons l'augmentation relative des quantités d'insoluble avant et après chauffage à 400°C par le rapport I'/I . Ce rapport varie entre 1 et 3,5 des brais Barrett ou Badenia au brai 227 AG.
- 4) - La classification de ces brais, établie suivant les valeurs de R est analogue à celle obtenue avec les valeurs de $\frac{I'}{I}$, alors que, à priori, il n'existait pas de corrélation entre ces valeurs.

II - INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous insisterons sur 3 constatations qui nous paraissent essentielles :

- A - La classification des 6 brais étudiés, d'après les valeurs de I'/I et R , c'est-à-dire à la suite d'une transformation pyrolytique, et qui donne :

(Barrett - Badenia - 238 AG - 202 AG - GF_1 - 227 AG)
est en tout point analogue à celle obtenue d'après la méthode d'extraction aux solvants réalisée par COUDERC et PARIAUD ⁽²⁵⁾ qui ont pu relier la solubilité S au volume V de solvant employé, par l'intermédiaire d'une valeur S_{∞} : limite de solubilité pour une valeur infinie

de V_0 , et d'une constante K appelée constante caractéristique de la courbe d'extraction. Les valeurs S_{∞} , K et $\frac{S_{00}}{K}$ sont pour eux caractéristiques d'un brai. L'analogie entre une méthode de classement basée sur la pyrolyse, et une seconde basée sur l'extraction nous a paru fort intéressante.

- B - Les données du tableau XI montrent que le chauffage d'un brai caractérisé par une valeur de I, laisse un résidu R, conduisant à un nouvel insoluble $I' > I$. Le chauffage du brai à l'abri de l'air provoque un accroissement de la quantité d'insoluble. Rappelons que le brai a été séparé en trois fractions nommées I, A, B, à l'aide d'une méthode mise au point dans le même laboratoire, et reposant sur l'extraction totale à la pyridine suivie d'une précipitation fractionnée par addition d'eau. Les fractions A et B apparaissent au cours de cette addition⁽¹¹⁾.

Faisons l'hypothèse que les produits les plus solubles, contenus dans la fraction B, soient aussi les plus volatils. La fraction insoluble dont l'existence est due au chauffage, c'est-à-dire $(I' - I)$ peut être formée soit aux dépens de B, soit aux dépens de A.

Appelons A' la différence $(R - I')$

Le rapport $\frac{A'}{A}$

traduit la variation pondérale des fractions les moins volatiles, au cours de la pyrolyse.

La différence $R - (I + A)$ (entre le résidu après distillation des produits volatils et la somme des produits les moins solubles du brai initial) représente l'augmentation en poids des fractions lourdes aux dépens de B.

Le rapport

$$\frac{R - (I + A)}{B}$$

traduirait la fraction de B transformée.

Cette hypothèse n'est strictement valable qu'à la condition que la partie de la fraction B non transformée ait totalement distillé à 400°. On peut toutefois conserver aux résultats leurs valeurs relatives.

TABLEAU XII

	: Barrett	: Badenia	: 238 AG	: 202 AG	: GF ₁	: 227 AG
I	: 27	: 11	: 20,5	: 8,5	: 16	: 8
A	: 23	: 29	: 22	: 25	: 25	: 14
I + A	: 50	: 40	: 42,5	: 33,5	: 41	: 22
R	: 93	: 95	: 77	: 65	: 58	: 34
I'	: 31	: 11	: 31,5	: 18,5	: 32	: 28
A'	: 62	: 84	: 45,5	: 46,5	: 26	: 6
$\frac{A'}{A}$	: 2,7	: 2,9	: 2,1	: 1,86	: 1	: 0,43
B	: 50	: 60	: 57,5	: 66,5	: 59	: 78
$\frac{R - (I + A)}{B}$	: 0,86	: 0,75	: 0,6	: 0,32	: 0,29	: 0,15

Ce tableau XII nous permet de constater que la classification des brais reste la même quelles que soient les méthodes expérimentales employées. Celles-ci ne présentent, entre elles, aucune analogie à priori.

TABIEAU XIII

Classifications	:	Méthodes Expérimentales
K	:	Extractions totales par les alcools
I'/I	:	Pyrolyse + Extraction à la pyridine
R	:	Pyrolyse
A'/A	:	Séparation par méthode (I, A, B,) + pyrolyse
$\frac{R - (I + A)}{B}$	:	Séparation par méthode (I, A, B) + pyrolyse

C - Les données du tableau XII nous permettent d'interpréter la transformation de A ou B en la fraction insoluble.

$$I = I' - I$$

A partir de ces données, on peut espérer connaître la participation des fractions A ou B à cette formation d'insoluble. Toute hypothèse équitable faite dans ce sens serait fort utile à ceux des utilisateurs du brai qui envisagent des transformations thermiques.

Dans le tableau XIV, nous comparons les valeurs des fractions volatiles à 400° C à celles des fractions les plus solubles du brai ; il est en effet logique d'associer solubilité et volatilité des constituants.

TABLEAU XIV

	Barrett	Badenia	238 AG	202 AG	GF ₁	227 AG
B	50	60	57,5	66,5	59	78
100 - R	7	5	23	35	42	66
(100 - R)	43	55	34,5	31,5	17	12
$\frac{B}{100 - R}$	7,1	12	2,5	1,9	1,4	1,2

100 - R représente la quantité (exprimée en %) de corps volatils à 400° C.

La quantité B - (100 - R) exprime l'augmentation des fractions lourdes sous l'influence de la pyrolyse.

On remarque que :

- 1) - La classification proposée page 59 pour les brais étudiés ne dépend pas essentiellement de la quantité B : elle correspondrait, en réalité, à un ordre décroissant de la qualité de ces brais dans la fabrication des électrodes.
- 2) - Les classifications établies selon les valeurs de

B - (100 - R)

et

$\frac{B}{100 - R}$

c'est-à-dire finalement selon le rapport entre la quantité de corps solubles et la quantité de corps volatils à 400° C, sont en parfait accord avec les classifications précédentes.

3) - La différence

$$B - (100 - R)$$

qui représente l'augmentation des fractions lourdes (I + A) aux dépens de B peut être écrite sous une autre forme, en tenant compte des valeurs de B et de R.

En effet :

$$B = 100 - (I + A)$$

$$R = I' + A'$$

D'où :

$$\begin{aligned} B - (100 - R) &= R - (I + A) \\ &= (A' - A) + (I' - I) \end{aligned}$$

Cette dernière expression traduit la somme des accroissements des fractions A et I (données par rapport à une quantité définie de brai initial).

Portons séparément les valeurs de (A' - A) et de (I' - I) dans le tableau XV.

TABLEAU XV

	: Barrett	: Badenia	: 238 AG	: 202 AG	: GF ₁	: 227 AG
A' - A	: 39	: 55	: 23,5	: 21,5	: 1	: - 8
I' - I	: 4	: 0	: 11	: 10	: 16	: 20

Pour les meilleurs brais "Barrett" et "Badenia" (dans la fabrication et l'utilisation des électrodes), l'augmentation de la fraction insoluble est faible : les fractions lourdes s'accroissent considérablement aux dépens de B.

Pour le plus mauvais brai, "227 AG", au contraire, la fraction insoluble I' s'accroît beaucoup, et non seulement aux dépens de B, mais aussi de A, puisque les fractions lourdes disparaissent partiellement.

Il semble donc nécessaire de juger de la qualité d'un brai par rapport à la fraction A, plutôt que par rapport à la fraction B. Les meilleurs brais seraient les plus aptes à donner, par carbonisation, des constituants hautement condensés, autres que le carbone libre : celui-ci, qui existe dans les brais, à l'état dispersé, constitue l'insoluble, mais ne semble pas avoir un rôle prépondérant dans l'agglomération.

Une hypothèse semblable avait déjà été émise par Susumu SONODA⁽²⁶⁾.

III - ANALYSE ELEMENTAIRE

L'analyse élémentaire permet, comme dans le cas des insolubles initiaux du brai de suivre l'évolution du taux de carbone des insolubles obtenus, après chauffage à 400° sous basse pression. Les analyses systématiques ont été faites sur l'insoluble I' du brai "Gaz de France I", ainsi que sur les résidus de I' après chauffage, sous vide de 10^{-4} mm de mercure et sous atmosphère inerte, à différentes températures.

TABLEAU XVI

Origine du brai	G F 1							
Traitement effectué sur le brai avant extraction	Chauffage sous azote 12 h à 400° sous 15 mm de mercure							
Composition de l'insoluble I'	C %	H %	N %	S %	Cendres			
	89,9	3,5	1,2	0,76	1,5			
Pyrolyse	Sous azote				Sous 10^{-4} mm			
	C %	H %	N %	S %	C %	H %	N %	S %
500°	91,7	3,25	1,17	0,66				
600°					90,70	2,40	1,02	0,50
700°	91,7	1,70	1,15	0,66				
800°	93,3	1,60	0,8	0,60				
900°	94,05	1,05	0,76	0,56	92,60	0,80	0,79	0,35
1.000°	97,4	0,55	0,77	0,52				

Si l'on se réfère aux tableaux VII et VIII, il apparaît que la composition du nouvel insoluble est sensiblement la même que celle de l'insoluble primitif :

=====					
{	:	I'	:	I	}
(	:	:	:	:	)
(	C %	:	89,9	:	87,8
(	:	:	:	:	)
(	H %	:	3,5	:	2,8
(	:	:	:	:	)
=====					

Après chauffage à 1.000° C, sous azote :

=====					
(		:	I'	:	I
		:		:	
(	C %	:	97,4	:	96,1
		:		:	
(	H %	:	0,55	:	0,6
		:		:	
=====					

Quant au rapport C/H :

(	:	I'	:	I	
(	:		:		
(	:		:		
(	T° ordinaire	:	26	:	31
(	:	:	:	:	
(	1.000° C	:	177	:	160

L'augmentation de la quantité d'insoluble provoquée par le traitement thermique ne l'a modifié que de façon peu sensible.

CONCLUSION

Bien que des conclusions partielles aient été tirées à la suite de chacun des chapitres relatant les différents essais pratiqués sur l'insoluble du brai de houille, il paraît nécessaire de les regrouper en une conclusion générale.

L'analyse élémentaire a montré que le pourcentage de carbone contenu dans l'insoluble ne permettait pas de le qualifier de carbone libre à la suite d'un trop grand nombre d'auteurs. La quantité appréciable d'hydrogène que contiennent ces résidus d'extraction permettrait plutôt d'assimiler ces fractions insolubles à des carbures complexes extrêmement condensés.

Le chauffage à 1.000° C sous 10^{-4} mm de mercure, puis sous atmosphère d'azote, a permis de mettre en évidence une perte de poids pouvant atteindre 15 % de l'insoluble initial. Cette perte correspond à une augmentation de près de 10 % du taux de carbone, ainsi qu'à une importante diminution du taux de l'hydrogène. Ainsi, le chauffage, dans les conditions précédentes provoque donc la distillation d'une fraction des carbures présents dans le produit de départ. L'élévation progressive de la température favorise la condensation de certains constituants ; celle-ci est déjà amorcée dans la distillation des goudrons. Cependant, aucune hypothèse n'avait été faite jusque là sur l'origine de ces constituants organographitiques.

Certains auteurs avaient émis l'hypothèse d'un entraînement de particules de coke lors de la pyrogénéation de la houille. Pour d'autres, des fragments de brai ou de

goudron auraient subi une graphitisation au cours de la distillation des goudrons.

La pyrolyse du brai à 400° C a permis de montrer que la teneur en insolubles des brais variait, dans un grand nombre de cas, sous l'effet de ce chauffage prolongé. Une nouvelle fraction insoluble est donc susceptible de se former au sein des brais aux dépens des constituants les plus volatils. On a pu montrer que la fraction B est à l'origine d'une partie au moins de la nouvelle fraction insoluble. Ainsi, pour l'échantillon de brai 227 AG, la nouvelle fraction insoluble I', plus importante que celle obtenue avant chauffage, doit certainement une partie de son augmentation à la fraction B puisqu'elle peut se former à partir de A.

Il est donc très probable qu'un insoluble vrai existe dans chaque brai, quel que soit le solvant employé pour l'extraction. Il serait formé durant le chauffage des goudrons pour la distillation.

Les spectres de diffraction réalisés sur "l'insoluble" obtenu après chauffage prolongé des brais à 400° C, a permis de constater que la graphitisation était beaucoup plus avancée que pour l'insoluble obtenu à partir du brai initial : l'examen en diffraction de substances carbonées, à l'état amorphe, est difficile et il n'est pas permis de tirer de cette comparaison des données définitives. Les spectres apportent tout de même la preuve que l'insoluble n'est pas totalement graphite. L'existence des raies à 2,10 Å et 2,02 Å correspondant respectivement aux raies 100 et 101 du graphite, prouvent leur début d'organisation cristalline.

La pyrogénéation des brais de houille a permis, en dehors des conclusions précédentes relatives seulement à la fraction insoluble, de proposer une classification

des brais pour les échantillons envisagés.

Les classifications à partir des valeurs de

$$\frac{I'}{I} \quad ; \quad R \quad ; \quad \frac{A'}{A} \quad ; \quad \frac{R - (I + A)}{B}$$

correspondent au même ordre de classement pour les 6 brais étudiés. Elles se sont révélées analogues à celle établie par les fabricants d'électrodes à l'aide d'essais empiriques sur la consistance et la fragilité des électrodes.

L'analogie est également frappante entre cette classification et celle obtenue par d'autres méthodes dans le même laboratoire.

Si l'on accepte la classification proposée, et que l'on accorde aux fractions les plus volatiles un faible rôle dans le pouvoir agglomérant mis à profit dans la fabrication des électrodes, on montre :

- que la variation de la quantité d'insoluble est maximum dans le cas des mauvais brais, tandis que l'accroissement des fractions A est maximum dans les meilleurs brais.

Ainsi, le pouvoir agglomérant d'un brai serait dû, au moins dans le cas de la fabrication des électrodes, à la fraction qui contient les constituants hautement condensés.

Cette conclusion peut apporter une aide efficace dans le choix de brai à employer.

BIBLIOGRAPHIE

- | | | | | | | |
|------|------------------------------|-------------------------------------|------------|---|---------|--------|
| (1) | O. KRUBER | Berichte | <u>70</u> | B | 1556-64 | (1937) |
| (2) | O. KRUBER | Erdol und Kohle | <u>9</u> | | 637-43 | (1955) |
| (3) | H.G. FRANCK | Brennstoff-Chemie | <u>36</u> | | 12-20 | (1955) |
| (4) | H.G. FRANCK | Brennstoff-Chemie | <u>34</u> | | 37 | (1953) |
| (5) | H. MALLISON | Goudron pour Routes | <u>4</u> | | 10 | (1957) |
| (6) | H. MALLISON | - Bitumen, Teere,
Asphalt, Peche | <u>1</u> | | 313-17 | (1950) |
| | | - Teere und Bitumen | <u>42</u> | | 63 | (1944) |
| (7) | H. MALLISON | Brennstoff-Chemie | <u>33</u> | | 172-76 | (1952) |
| (8) | F. HUGHES | Chimie et Industrie | <u>66</u> | | 62-66 | (1951) |
| (9) | R. PARIS
BONNY | Bull. Soc. Chim.
de France | <u>22</u> | | 319 | (1955) |
| (10) | J.C. PARIAUD
A. DUFOUR | Bull. Soc. Chim.
de France | <u>24</u> | | 871 | (1957) |
| (11) | J.C. PARIAUD
S. DELESSARD | Thèse (Clermont-Fd) | | | | (1959) |
| (12) | G.S. SACK | -Thèse | | | | (1950) |
| | | -Compte-Rendu | <u>224</u> | | 932-34 | (1947) |
| (13) | Ch. EYRAUD | Bull. Soc. Chim.
de France | <u>20</u> | | 1009 | (1953) |
| (14) | G.S. SACK | -Thèse | | | | (1950) |
| | | -Compte-rendu | <u>224</u> | | 833-35 | (1947) |
| (15) | S. SONODA | Tanso (carbons) | <u>1</u> | | 142-47 | (1950) |
| (16) | L.J. WOOD
G. PHILIPS | J. Appl. Chem. | <u>5</u> | | 326-38 | (1955) |
| (17) | S.J. GREEN | J. Soc. Chem. ind. | <u>68</u> | | 16-19 | (1949) |

(18)	J. JURKIEWICZ T. NIEWIADOWSKI S. ROSINSKI	Koks Smola Gas	<u>3</u>	93-98	(1958)
(19)	E.S. DICKINSON	J. Soc. Chem. Ind.	<u>64</u>	121-30	(1945)
(20)	H. MALLISON	Asphalt. Terr Strassen Bautech.	<u>35</u>	1001-03	(1935)
(21)	J. GREEN B. THAKUR	J. Soc. Chem. Ind.	<u>67</u>	436-37	(1948)
(22)	F. HUGHES	Goudrons pour Routes	<u>3</u>	17	(1957)
(23)	A. MARTY	Goudrons pour Routes	<u>1</u>	9	(1956)
(24)	H.E. BLAYDEN J. GIBSON	Inst. Fuel Wartime Bull.		117-29	(1945)
(25)	J.C. PARIAUD Y. COUDERC	Note non publiée			(1960)
(26)	S. SONODA	Tanso (Carbons)	<u>1</u>	61-66	(1950)

TABLE DES MATIERES

	Pages
HISTORIQUE	2
INTRODUCTION	5
<u>CHAPITRE I</u>	
OBTENTION ET DETERMINATION DE L'INSOLUBLE	8
I - Préparation des matières premières	8
II - Obtention de l'insoluble total	9
III - Préparation rapide de l'insoluble	14
<u>CHAPITRE II</u>	
THERMOGRAVIMETRIE	16
I - Appareillage	16
II - Essais thermogravimétriques	25
1) sous 10^{-4} mm de mercure	25
2) sous atmosphère inerte	38
<u>CHAPITRE III</u>	
ANALYSE ELEMENTAIRE	44
<u>CHAPITRE IV</u>	
MODIFICATION DE LA QUANTITE D'INSOLUBLE APRES ELIMINATION DES CONSTITUANTS VOLATILS A 400° C ..	56
I - Résultats expérimentaux	58
II - Interprétation des résultats	59
III - Analyse élémentaire	67
CONCLUSION	69
BIBLIOGRAPHIE	72

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'analyse spectrochimique par florescence des Rayons X

Vu et approuvé

Clermont-Fd, le 26 Février 1960

Le Doyen de la
Faculté des Sciences

P. REMY

Vu
et permis d'imprimer

Clermont-Ferrand, le

Le Recteur de l'Académie de Clermont-Fd

P. LOUIS

